Ann. 2

5. FOLGE, 1931, BAND 10, HEFT 8

QC
1
A613

ANNALEN
DER
PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 402. Band

Kuratorium:
F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Im Jahre 1931 erscheinen die Bände 8, 9, 10 u. 11 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 24. August 1931.

Inhalt

Seite

L. Hamburger-Im Haag, Zur Elektrizitätsleitung und Struktur dünner Metallschichten. III. Spezifischer Widerstand und Struktur als Funktion der Temperatur. (Mit 3 Figuren) . . 905

E. Rupp-Berlin-Reinickendorf, Beugungsversuche mit sehr schnellen Elektronen. (Mit 6 Figuren) 927

K. Diebner-Halle, Über die Kolonnenionisation einzelner α-Strahlen. (Mit 15 Figuren) 947

E. Justi-Charlottenburg, Über die Tripelpunkte des Stickstoffs und des Sauerstoffs als Festpunkte der Temperaturskala. (Mit 3 Figuren) 983

Elsbeth Herschkowitsch-Jena, Systematische Untersuchungen über den Einfluß gasadsorbierter Oberflächenschichten auf die optischen Konstanten von Quecksilber. (Mit 5 Figuren) . . 993

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33,** einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1931, BAND 10, HEFT 8

Zur Elektrizitätsleitung und Struktur dünner Metallschichten

III. Spezifischer Widerstand und Struktur als Funktion der Temperatur

Von L. Hamburger

(Mit 3 Figuren)

§ 1. Einleitung

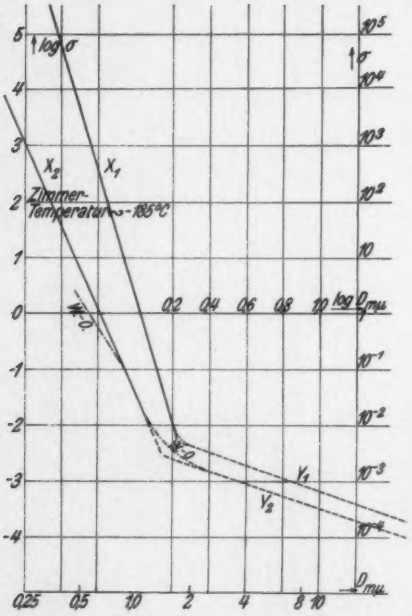
In vorangegangenen Mitteilungen[1]) haben wir uns besonders dem Verhalten dünner Metallschichten bei niedriger Temperatur zugewandt. Wir wollen jetzt näher betrachten, was sich bei Temperaturerhöhung von bei niedriger Temperatur gebildeten Metallsublimaten theoretisch ergibt und uns zunächst auf eine geringe Steigerung der Temperatur beschränken. Experimentell zeigt sich dabei eine Verringerung des Widerstandes. Es leistet also im allgemeinen die einer niedrigeren Temperatur angehörende Kurve des spezifischen Widerstandes (σ) — als Funktion der Schichtdicke (D) — einer Reihe bedeutend *höherer* σ-Werte Folge, als die, welche bei gesteigerter Temperatur gemessen werden.[2]) *Während wir früher festsetzten, daß für bei niedriger Temperatur im Hochvakuum gebildete und beobachtete dünne Schichten verschiedener Metalle der Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Schichtdicke gegenseitig in hohem Maße vergleichbar ist, erweist sich dies manchmal auch für höhere Temperatur gültig.*

Eine allgemeine Anwendbarkeit der kursivierten Behauptung trifft nur unter einem gewissen Vorbehalt zu; nämlich, daß man es erreicht, den Niederschlag vor eingreifenden,

1) Vgl. Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 649. 1931 und Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 789. 1931, welche Abhandlungen wir weiter als IX und X andeuten wollen. In IX ist auch eine Reihe früherer Arbeiten unter den Ziffern I bis VIII angedeutet, worauf wir wiederholt verweisen werden.

2) Vgl. Abh. VII und VIII.

irreversiblen Änderungen zu schützen, welche sonst sogar zur Vernichtung des Zusammenhanges in der Schicht führen können. Es ist aber bei mehr beweglichen Metallen meistens nicht möglich dieser Forderung völlig zu genügen und der Temperaturfaktor wird dann infolge eintretender irreversibler Zustandsänderungen sehr komplizierend wirken. Im folgenden wollen wir es uns zur Aufgabe machen, sowohl die umkehrbaren, als die nichtumkehrbaren Erscheinungen, welche eine Temperaturänderung begleiten, zu untersuchen.



Einfluß der Temperatur auf den spezifischen Widerstand dünner Wolframschichten

Fig. 1

§ 2. Umkehrbare Änderungen

Dem in obiger Einleitung Gesagten entsprechend, findet man ein Verhalten, wie schematisch in Fig. 1 angedeutet, wobei die niedrigste σ-D-Kurve einer höheren Temperatur entspricht ($T_2 > T_1$).

Zur vorläufigen Prüfung des Temperatureinflusses gehen wir vom ziemlich einfachen Fall völliger Umkehrbarkeit aus und betrachten dazu das Beispiel einer bei — 185° C gebildeten Wolframschicht, die — nach der Bestimmung des spezifischen Widerstandes σ — so vorsichtig auf Zimmertemperatur gebracht wird (und auf eine Änderung der Leitfähigkeit geprüft), daß wiederholte Abkühlung auf die ursprüngliche, niedrige Temperatur den zuerst gefundenen Widerstandswert erneut ergibt. Da dieser Bedingung einer völligen Umkehrbarkeit

erfahrungsgemäß nur im Falle dünnster Schichten Genüge geleistet wird, beschränken wir uns zunächst zur oberen Strecke des sich stark neigenden Zweiges X der Fig. 1.

Hierfür ist experimentell festgestellt[1], daß ein krasser Temperatureffekt auftritt, wobei der Temperaturkoeffizient des Widerstandes (φ) um so stärker negativ ist, je dünner die Schicht. Der Größenordnung nach ist — wie wir schon vorher zeigten[2]) — dieser Koeffizient vollkommen vergleichbar mit den φ-Werten, die man in anderen Fällen großer Atomabstände beobachten kann. Definieren wir[3]) φ durch den Ausdruck

$$\varphi = \frac{d \log \sigma}{d \log T}, \tag{1}$$

so ergibt sich, daß der Temperaturkoeffizient — statt positiv und etwa $+1$, wie für normale, kompakte Metalle — erhebliche negative Werte annehmen kann; für eine Wolframschicht z. B., die etwa 1,5 mμ stark war, wurden in VII Widerstandswerte gefunden, welche zu $\varphi = 2{,}5$ führen; für $D = 0{,}25$ mμ läßt sich φ auf etwa 8 schätzen. Es gilt weiter, hier sowie für das in VIII erwähnte Beispiel des Selens (und eigentlich bei nicht zu niedriger Temperatur für das ganze Gebiet der elektrischen Leiter), daß φ über größere Temperaturstrecken annähernd konstant ist, solange der Bedingung der Umkehrbarkeit genügt wird.

Wir finden, daß diese allgemeinen Tatsachen folgendermaßen gedeutet werden können, wobei vorläufig, der Einfachheit halber, vorausgesetzt sei, daß die gegenseitige Entfernung der Gleichgewichtslagen der kleinsten materiellen Teilchen —

---

1) Vgl. Abh. VII.

2) Vgl. Abh. VIII.

3) Gewöhnlich setzt man den Temperaturkoeffizient des Widerstandes gleich $\frac{\sigma_T - \sigma_{T_0}}{\sigma_{T_0}(T - T_0)}$. Besser ist es, wie wir schon in VIII und IX andeuteten, den Ausdruck $\psi = d \ln \sigma / d T$, bzw. $2{,}3\, \Delta \log \sigma / \Delta T$ zu benutzen. Zu einfacheren Ergebnissen führend und — wie wir an anderer Stelle auseinandersetzen möchten — außerdem logischer ist jedoch der Ausdruck $\Delta \log \sigma / \Delta \log T$, bzw. $\varphi = d \log \sigma / d \log T$. Auch auf recht verschiedenen anderen Gebieten der Elektrizitätsleitung gestalten sich dann die Beziehungen zwischen φ und T sehr einfach.

welche die Schicht bilden — überall die gleiche und abnormal groß ist.

Dem Herzfeldschen Prinzip entsprechend[1]) kann dann behauptet werden, daß die Möglichkeit zur Freimachung eines Leitungselektrons entsteht, falls bei gegebenem mittleren Atomabstand die Amplitude des betrachteten Teilchens einen bestimmten „kritischen" Wert erreicht[2]) (kinetischen Energiewert E_0), bzw. denselben überschreitet. Ist Z die Zahl der schwingenden Teilchen, so ist bekanntlich n die Zahl derjenigen Atome, deren kinetische Energie $\geq E_0$ annähernd bestimmt wird durch:

$$n = Z e^{\frac{-E_0}{RT}}. \tag{2}$$

Zur Freimachung eines Elektrons müssen sich aber mindestens *zwei* Teilchen genügend nähern und der Erfolg dürfte noch erheblich gesteigert werden, falls mehrere Partner sich gleichzeitig zusammenfinden. Im allgemeinen wollen wir also die Zahl der freien Elektronen n^{k_1} proportional setzen, worin k_1 eine repräsentative Konstante bedeutet, die größer als 2 ist und schreiben:

$$n^{k_1} = k_2 \varkappa. \tag{3}$$

Hierin bezeichnet dann $\varkappa = \frac{1}{\sigma}$ die spezifische Leitfähigkeit und k_2 eine Konstante, da ja $\varkappa$ der Zahl der verfügbaren Leitungselektronen proportional ist.

Wird die Temperatur um dT erhöht und das Volumen unveränderlich gehalten, so hat man:

$$n + dn = Z e^{\frac{-E_0}{R(T+dT)}}. \tag{4}$$

Aus (2) und (4) folgt:

$$dn = Z e^{\frac{-E_0}{RT}} \left(e^{\frac{E_0 dT}{RT^2}} - 1 \right) = \frac{E_0}{RT^2} n\, dT, \tag{5}$$

aus (3)

$$dn = \frac{k_2 n\, d\varkappa}{k_1 n^{k_1}} = \frac{1}{k_1} \sqrt[k_1]{k_2 \varkappa} \cdot \frac{d\varkappa}{\varkappa}. \tag{6}$$

1) Phys. Review 29. S. 701. 1927.

2) Freimachung, sobald ein gewisses Maß der gegenseitigen Entfernung der ponderabilen Teilchen überschritten wird.

Es können dann — mittelst (3) und (6) — n und dn aus (5) eliminiert werden, wobei zugleich k_2 beseitigt wird, so daß sich ergibt:

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{1}{k_1}\cdot\dfrac{d\varkappa}{\varkappa} = \dfrac{E_0}{RT^2}\,dT \quad \text{oder} \quad \dfrac{d\ln\varkappa}{d\ln T} = \dfrac{k_1 E_0}{RT}\ ^1), \\ \text{bzw.}\quad \varphi = \dfrac{d\ln\sigma}{d\ln T} = \dfrac{-k_1 E_0}{RT}, \end{cases}$$

also tatsächlich ein negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes von der richtigen Größenordnung [φ kann, gemäß (7), erheblich niedrigere Werte als -1 erreichen]. Auch zeigt (7), daß φ *sich nur wenig mit der Temperatur ändert*, wenn man nicht eine zu große Temperaturstrecke oder gar niedrige Temperatur wählt.

Obige Ableitung bedarf aber noch einer Korrektur mit Rücksicht auf die Voraussetzung, daß bei Überschreitung eines kritischen Abstandes der schwingenden Atome die Möglichkeit einer Überführung von Leitungselektronen entsteht. Wir haben ja oben getan, als ob nur die kritische Atom-*Entfernung* maßgebend wäre; bekanntlich ist aber auch die gegenseitige „elektrische" *Orientierung* der Atome von Einfluß auf die Leitfähigkeit. Und eine den Elektronenübertritt begünstigende Orientierung der Atome — die bei deren gegenseitiger Annäherung jeweils zu verwirklichen ist — beansprucht eine Zeit, welche (der mittleren Periode der thermischen Schwingungen gegenüber) ins Gewicht fällt. Ein Atom, das nur während einer kurzen Zeit die kritische Grenze überschreitet, ist also nicht einem Atom ebenbürtig, das längere Zeit in der Nähe seiner Partner bleibt; *letzterem Atom ist eine größere Übergangswahrscheinlichkeit des Valenzelektrons zuzurechnen.* Da nun

---

1) Dem entspricht $\ln\varkappa = -k_1 E_0/RT + C$; dieser Ausdruck ähnelt sehr einer für die Leitung in Ionenkristallen, bzw. in schlechten Leitern vielfach benutzten Formel $\ln\varkappa = -Q/RT + C$, die schon E. Rasch und F. W. Hinrichsen (1903) durch Anwendung der Van't Hoffschen Reaktionsisochore ableiteten. (Ztschr. f. Elektrotechnik Heft 4 bis 9, 1903; Ann. d. Phys. (4) **14**. S. 193. 1904; Ztschr. f. Elektrochem. **14**. S. 41. 1908.) Allerdings war die Bedeutung von Q — angeblich eine „Wärmetönung" bezeichnend — damals nicht klar und auch jetzt noch ist diese Frage nicht befriedigend gelöst. Wir können uns aber jetzt mit dieser Frage und mit anderen Problemen des in dieser Bemerkung angeschnittenen Gebietes nicht eingehend beschäftigen.

im allgemeinen die wirksame Zeitspanne um so größer wird, je mehr die kritische Grenze infolge der thermischen Atomschwingung überschritten wird, muß also dn stärker mit der Temperatur wachsen, als mittelst (5) angegeben wird. Diese Überlegung führt für beschränkte Temperaturstrecken statt zu (7) zur folgenden Näherungsformel:

$$\text{(VII T)} \qquad \varphi = \frac{d \log \sigma}{d \log T} = -k,$$

wobei in k der E_0-Wert[1]) enthalten ist, so daß φ *unter übrigens gleichen Umständen um so stärker negativ wird, je größer die mittlere Atomentfernung ist.*[2]) Man beachte übrigens, daß φ sich als *annähernd unabhängig von der Art des betrachteten metallischen Elementes zeigt, solange wir uns auf die Klasse vergleichbar guter Leiter mit vergleichbarer Porosität beschränken.*[3])

Beanstandungen auf Grund der gemachten Voraussetzungen kann man folgendermaßen zusammenfassen: a) Der Atomabstand ist nicht gleichmäßig. b) Die Größe der kleinsten Teilchen ist ungleich. c) Die Messungen sind nicht bei völlig konstantem Volumen angestellt worden. d) Die mittlere Entfernung der Atome ist eine Funktion der Schichtdicke. e) Nicht nur die Entfernung und Orientierung der Atome (Moleküle usw.), sondern auch die Art des leitenden Elementes wird von Einfluß sein auf die Freimachung der Elektronen.

Vielleicht ist d) wohl der wichtigste Faktor. Je größer ja die Schichtdicke wird, um so mehr nähern sich die maßgeblichen Atomabstände normalen kleinen Werten[4]), wobei auch ohne Atomschwingungen die Überführung der Elektronen verhältnismäßig *leicht* erfolgt und thermische Schwingungen sogar störend wirken.[5]) Je größer also die Bedeutung desjenigen

1) Von „RT_0“ geteilt.

2) Es ist ja bei größeren Atomabständen ein größerer Energieaufwand E_0 notwendig, um die kritische Grenze zu erreichen.

3) Ähnliche Überlegungen lassen sich auch auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei Leiterklassen recht verschiedener Art anwenden, wobei die anfangs gemachten vereinfachenden Annahmen teilweise sogar besser erfüllt sind als im vorigen Fall.

4) Vgl. Abh. VII.

5) Bekanntlich wird hierdurch der *positive* Temperaturkoeffizient des Widerstandes kompakter, fester Metalle — welcher bei unveränderlichem Volumen auftritt — verursacht.

Schichtteiles wird, worin kleine Atomabstände vorherrschen, um so weniger negativ wird auch aus diesem Grund φ werden. Dieses Ergebnis kann, besonders bei dickeren Schichten, noch verstärkt in Erscheinung treten als Folge von Kristallisationsvorgängen.[1]) Aber mit letzteren irreversiblen Ordnungserscheinungen haben wir uns in diesem Paragraph — wo wir uns auf umkehrbare Änderungen beschränken — noch nicht zu rechnen. *Vorläufig genügt es darum zu sagen, daß k bei dicken Schichten kleiner als 1 sein kann, aber um so größere Werte annimmt, je dünner die Schicht ist.*

Prinzipiell weniger wichtig sind die unter a) und c) erwähnten Komplikationen. Inhomogenitäten in der Schicht, soweit damit ungleiche Atomabstände verbunden sind, können durch eine Auffassung berücksichtigt werden, wobei man die Schicht als eine Art von Mischkörpern auffaßt. Für dessen verschiedenartige Teilbezirke ist Formel (VII) mit verschiedenen k-Werten anwendbar, so daß der gemessene φ einen Mittelwert darstellt, dem ein *mittlerer* k-Wert entspricht. Weiter ist die geringfügige Volumenänderung, welche die festen Schichten mit der Temperatur zeigen, von ganz untergeordneter Bedeutung. Man kann das auch theoretisch näher begründen, aber es genüge, daran zu erinnern, daß auch bei kristallinen, kompakten Metallen φ_s und φ_p nur einen sehr unerheblichen Unterschied aufweisen.[2])

§ 3. Nichtumkehrbare Änderungen, ohne bedeutende Kontaktvernichtung

Der soeben betrachtete Temperaturkoeffizient ist in Fällen großer Atomabstände — wobei man sich im Gebiete sehr geringer Leitfähigkeit befindet — wie wir sahen, groß. Dies erscheint auch von vornherein verständlich; genügt im allgemeinen doch schon eine Kleinigkeit, entweder um uns in das Gebiet der Meßmöglichkeit zu führen oder aus demselben hinaus. Wenn dagegen die Leitfähigkeit schon merklich größere Beträge erreicht hat und man sich (z. B. nach Tab. 2, Abhandlung X) im Gebiete jener Schichtdicken befindet, wo (z. B. bei $D > 6$ Atomabstände) nur noch geringere Porosität vorherrscht, so hat

---

1) Vgl. Abh. III, VI, VII.

2) Die Komplikationen als Folge ungleicher Größe der kleinsten Teilchen und Artverschiedenheiten der metallischen Elemente haben mehr bei den nicht umkehrbaren Änderungen zu bedeuten, welche eine Temperaturänderung begleiten können. Wir bevorzugen daher, auf damit verbundene Fragen in § 4 unten zurückzukommen.

man nach dem oben Gesagten zu erwarten, daß eine Amplitude-Vergrößerung der Atomschwingungen den Widerstand nicht mehr bedeutend beeinflußt. Dies erklärt, warum die zu zwei verschiedenen Temperaturen ($T_2 > T_1$) gehörigen Zweige X_1 und X_2 der Fig. 1 sich gegenseitig mit zunehmender Schichtdicke nähern.

Ähnliches läßt sich an konzentrierten Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak beobachten, wovon wir schon vorher (Abh. VIII und X) zahlenmäßige Beispiele gaben. Hier bewähren sich auch in bemerkenswerter Weise die auf der vorigen Seite ausgesprochenen Sätze, daß φ, ceteris paribus, um so stärker negativ wird, je größer die mittlere Atomentfernung ist und daß φ sich in einer Klasse vergleichbar guter Leiter als annähernd unabhängig von der Art des betrachteten metallischen Elementes zeigt. Sowohl die Leitfähigkeit der verschiedenen Glieder der Alkalimetallgruppe als Funktion der Verdünnung, als auch der charakteristische Gang des Temperaturkoeffizienten, zeigt also bei den Alkalimetallen eine bemerkenswerte gegenseitige Ähnlichkeit, wobei man nur dafür zu sorgen hat, bei genügend niedrigen Temperaturen zu arbeiten, damit eine Zersetzung des Lösungsmittels unterbleibt.[1]) Während φ für den normalen festen Zustand der Alkalimetalle einen Wert von etwa $+1{,}2$ hat (und für die Schmelze im Mittel etwa $+1$) findet man für Kalium bei dreifachem Atomabstand etwa -8, bei Verdoppelung der normalen Atomentfernung etwa $-1{,}7$.

Die gegenseitige Zunäherung der Zweige X_1 und X_2 (Fig. 1) wird aber schließlich gehemmt, weil sich die Porosität im allgemeinen asymptotisch einem Mindestwert nähert. Außerdem kann sich bei höherer Temperatur ein Ordnungseffekt, *direkt* (als Orientierungseffekt) und *indirekt* (durch Änderung in der Art der

1) G. E. Gibson u. T. E. Phipps (J. A. C. S. 48. S. 322. 1926) schließen aus dem exponentiellen Verlauf des Widerstandes mit zunehmender Temperatur, bei Alkalimetall-Lösungen gegebener Stärke in flüssigem Ammoniak, auf einen Dissoziationsvorgang solvatierter Elektronen. Der Temperaturkoeffizient der verdünnten Lösungen, womit diese Forscher arbeiten, zeigt jedoch dieselbe Größenordnung wie die Lösungen von Elektrolyten, während die Solvatation bei den Krausschen (konzentrierten) Lösungen, wie Kraus zeigte, keine große Rolle spielen kann. Darauf weist übrigens auch das scharfe Maximum in den Zahlenwerten des Temperaturkoeffizienten als Funktion der Verdünnung, wobei der Höchstwert sich im Gebiete der konzentrierten Lösungen befindet. Falls ein Dissoziationsvorgang solvatierter Elektronen ausschlaggebend für das Auftreten eines negativen Temperaturkoeffizienten gewesen wäre, so hätte φ mit zunehmender Verdünnung allmählich wachsen sollen, was jedoch nicht der Fall ist.

Schichtporosität) geltend machen. Dadurch wird die Leitfähigkeit bei erhöhter Temperatur im allgemeinen doch noch gefördert und besonders gilt dies, falls mit einer besseren Ordnung auch eine dichtere Packung der kleinsten materiellen Teilchen verbunden ist. Diese Ordnungsvorgänge sind aber *nicht*-umkehrbar; Erwärmung von T_1 auf T_2 läßt wohl den Kurvenzweig Y_1 auf Y_2 rücken; dagegen rückt Y_2 bei wiederholter Abkühlung fast nicht von der Stelle.[1]) Zur näheren Erläuterung sei dabei an die schon früher[2]) gedeutete Tatsache angeknüpft, daß der spezifische Widerstand, wozu sich Y_2 bei immer mehr wachsender Schichtdicke asymptotisch nähert, im Falle des Wolframs doch noch ungefähr das Zehnfache des spezifischen Widerstandes kompakten, grobkristallinischen Wolframs beträgt, falls T_2 der Zimmertemperatur entspricht. Diesen immerhin noch hohen Widerstand können wir uns weiter aus folgenden drei Teilen zusammengesetzt denken:

a) Aus σ_1, dem spezifischen Widerstand jedes Wolframkristalles an sich.

b) Aus σ_2, einem „Zusatzwiderstand" als Folge der Porosität.

c) Aus σ_3, dem spezifischen Widerstand eventuell noch anwesender, ungeordneter Teile.

Nur σ_1 kann mit dem spezifischen Widerstande grobkristallinischen, massiven Wolframs verglichen werden. Wo jedoch gilt:

$$x\sigma_1 + y\sigma_2 + z\sigma_3 \sim 10\sigma_1, \tag{8}$$

während $x + y + z = 1$, sieht man, daß die Bedeutung von $x\sigma_1$ gegen $y\sigma_2 + z\sigma_3 > 9\sigma_1$ fast gänzlich in den Hintergrund geschoben wird. Dazu kommt noch, daß der Temperaturkoeffizient von σ_1 schwach positiv ist, von σ_3 schwach negativ, während der Porositäts-Zusatzwiderstand sich um die kleinen Atomverschiebungen — als Folge einer Temperaturänderung — nicht oder fast nicht kümmern wird. Dies entspricht dem Vorgang, daß bei einer Abkühlung der Schicht von Zimmertemperatur auf etwa — 185° *die Widerstandsänderung des Ganzen nur sehr gering sein wird*, obwohl eine derartige Temperatur-

1) Vgl. die Versuchsergebnisse der Abb. III.
2) Abb. X.

Erniedrigung eine Verringerung des σ_1-Wertes — wie bekannt — auf etwa $^1/_7\ \sigma_1$ veranlaßt. *Es wird sogar vom Verhältnis der geordneten zur ungeordneten Menge in der Schicht abhängen, welches Zeichen der Temperaturkoeffizient des Gesamtwiderstandes der Schicht (Y_2) zeigen wird.*

In der Literatur lassen sich manche dementsprechende Tatsachen auffinden, worauf wir bald noch in anderer Beziehung zurückkommen. Für Wolfram haben wir schon in einer früheren Mitteilung entsprechende, merkwürdige Daten mitgeteilt.[1]) Es wird dem Leser nicht schwierig sein, verwandte Einzelheiten, welche dort angegeben sind, im Sinne des oben Gesagten zu deuten.

§ 4. Mehr bedeutende, irreversibele Änderungen

Bei mehr beweglichen Metallen können die Folgen von Vorgängen der Kristallisation und Rekristallisation, wenn die Temperatur nicht genügend niedrig gehalten wird, von größtem Einfluß auf den sich ergebenden Widerstand sein und besonders wenn große Kristalle gebildet werden können. Je höher die Temperatur, um so weiter schreitet ja das Wachsen der großen Körner auf Kosten der kleinen fort und um so größer wird auch die Möglichkeit auf Kontaktvernichtung und Kornisolierung, wie wir schon an anderer Stelle ausgeführt haben.[2]) Was genau stattfinden wird bezüglich des Widerstandes bei den entgegengesetzten Folgen der verschiedenen Möglichkeiten, die hier in Betracht kommen, muß von Fall zu Fall beurteilt werden. Hier hängt viel ab von der Unterlage, der Art des Metalles, der Temperatur und von der Dauer, worauf erhitzt wird, von der Bildungsweise und der Dicke der Schicht, sowie von deren Alter, von dem Einfluß etwa vorhandener Verunreinigungen usw. Sogar im Hochvakuum und bei vorsichtiger Sublimierung auf eine auf Zimmertemperatur gehaltene Unterlage können verschiedene Elemente noch einen großen Unterschied zeigen.

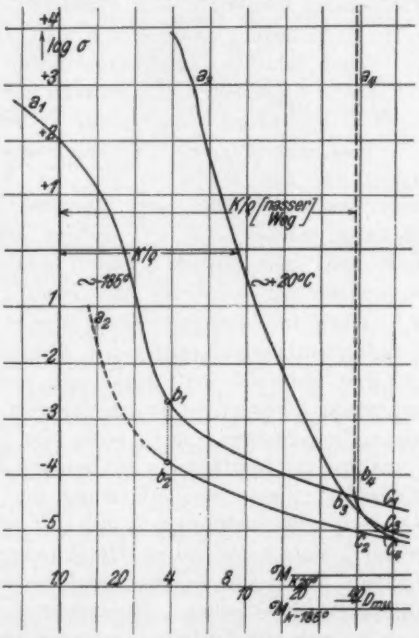
Die Kornbildung und das Kornwachstum unter Einfluß der angegebenen Faktoren hat, wie gesagt, großen Einfluß auf

1) Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **26**. S. 609. 1917. Weiter in Abh. VII, wo wir u. a. auf eine Zunahme des Verhältnisses von $\sigma_{M_{sk_p}}/\sigma_{M_{gk}}$ bei niedriger Temperatur hinwiesen.

2) Abh. VII.

das „Widerstandsbild“. So wissen wir, daß bei Silberschichten im Hochvakuum bei Zimmertemperatur gebildet, eine erste Leitfähigkeit nur bei einer Schichtdicke größer als etwa 4,5 mμ gefunden werden kann. Beim Platin jedoch gilt als gleichartige Mindestdicke etwa 1,65 mμ, welche Zahl aber den beim Wolfram sich vorfindenden Mindestwert noch um das achtfache überschreitet.

Fig. 2 zeigt außerdem einzelne Beispiele der Tatsache, wie sehr bedeutende Unterschiede — je nach der Bildungsweise — bei einem und demselben beweglichen Elemente — in diesem Falle Silber — entstehen können. In dieser Figur sind vier Kurvenscharen angegeben ($a_1 b_1 c_1$, $a_2 b_2 c_2$, $a_3 b_3 c_3$ und $a_4 b_4 c_4$), der Reihe nach sich beziehend auf:



Einfluß der Temperatur und der Bildungsweise auf den spezifischen Widerstand dünner Silberschichten

Fig. 2

1. Bildung und Untersuchung der Schicht auf Leitfähigkeit im Hochvakuum bei etwa — 185°. 2. Bildung der Schicht bei etwa — 185°, aber Messung bei Zimmertemperatur (alles im Hochvakuum). 3. Bildung sowie Messung der Schicht im Hochvakuum bei Zimmertemperatur. 4. Bildung der Schicht auf nassem Wege und Messung an der Luft.

In der Figur überdeckt sich (ganz oder teilweise) nur bei den letzten drei Kurven der zur größten Schichtdicke gehörige Teil. Auch kann jetzt die Ursache der Schneidung der zwei

Kurven $a_1b_1c_1$ und $a_3b_3c_3$ mit Rücksicht auf das in der vorhergehenden Abhandlung und dem vorabgegangenen Paragraphen Besprochene ganz klar sein. Ist es doch im Rahmen unserer Untersuchungen als der normale Fall zu betrachten, daß die Widerstandswerte sogar der dickeren Schichten — bei niedriger Temperatur hergestellt und gemessen — verhältnismäßig noch recht hoch liegen, während sich bei *vorsichtiger* Erwärmung die in solchen Schichten auftretende Beweglichkeit als (re-)Kristallisation und Agglomeration auswirken kann, ohne zu bedeutender Kontaktvernichtung Veranlassung zu geben.

Eine geringfügige, aber bezeichnende Einzelheit hinsichtlich $a_3b_3c_3$ ist, daß der erste Teil der Kurve *unregelmäßig* ist. Noch nach Abschluß der Kondensation und während der Messung machen sich irreversibele Änderungen bemerklich.[1]) Läßt man diese jedoch in erster Annäherung außer Betracht, so können wir versuchen, die Frage zu beantworten, warum a_3b_3 einen im allgemeinen jäh abschwingenden und ziemlich geradlinigen Verlauf zeigt. Die Antwort kann so lauten, daß insoweit sich auf der Strecke a_3b_3 noch Schichtteile mit ungeordneter Packung der Atome vorfinden, dieselben Überlegungen als vorher gegeben sind[2]), auch hier für eine sehr *schleunige* Zunahme der Leitfähigkeit bei wachsenden D-Werten sprechen. Außerdem wissen wir auf Grund der Ergebnisse ultramikroskopischer Beobachtungen[3]), daß sich auf der genannten Strecke schon Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 50 mμ vorfinden. *In* diesen Teilchen wird schon eine sehr gute Leitfähigkeit vorherrschen. Dementsprechend ist es einleuchtend, daß insoweit eine Fortsetzung der Sublimation zu einem besseren Kontakt zwischen den durch gute Leitfähigkeit ausgezeichneten Teilchen führt, eine einmal sich durch die ganze Schicht durchsetzende Leitung, innerhalb einer sehr kurzen Dicke-Strecke, zu einem sehr hohen Niveau steigen wird. Diese Strecke hat sich schon früher für mehr refraktäre, metallische Leiter bei

---

1) Auch kann man sich darauf verlassen, daß b_1c_1 — falls je auf die Temperatur von b_2c_2 gebracht — bei erneuter Abkühlung auf die zu b_1c_1 gehörige Temperatur — niemals wieder auf b_1c_1 zurückkommen wird. Aber dies ist ja schon beim Wolfram auseinandergesetzt.

2) Vgl. Abh. X.

3) Vgl. Abh. III und VI.

niedriger Kondensationstemperatur als klein ergeben und kann sich auch im jetzt betrachteten Fall bis auf eine Größe von wenigen Millimikronen beschränken, wobei wir uns die entsprechende Zunahme auf die *mittlere* Schichtdicke bezogen denken. Bei einem derartigen Verlauf ist es im doppellogarithmischem Diagramm — ungeachtet der angedeuteten Quelle mancher Ungewißheit, worauf wir bald noch zurückkommen — wohl erlaubt, eine einfache lineare Funktion zu benutzen. Wiederum können wir die Form der Beziehung

$$\log \sigma = \varrho \log D + K$$

(vgl. Abh. X) anwenden und jetzt erwarten, daß sich für die Konstanten ϱ und K *große* Zahlenwerte ergeben.

Für Silber — bei Zimmertemperatur im Hochvakuum auf eine Glasunterlage sublimiert — findet man z. B.:

$$(\mathrm{VII}_{\mathrm{Ag}}) \qquad \log \sigma = -8 \log D + 7.5,$$

woraus man ersehen kann, daß in Vergleichung mit den früher (a. a. O. X) gegebenen Näherungsformeln (I—VI), K und der Zahlenwert von ϱ erneut gewachsen sind und K sogar derart, daß hier ein starker positiver Wert erscheint. *Übrigens sieht man hier zum ersten Male die Regel fehl schlagen, daß mit Herabminderung des Energieinhaltes auch der elektrische Widerstand sinkt. Man kann zugeben, daß dies ein trügerischer Schein ist, insoweit als in jedem der verhältnismäßig groben Körner ein sehr geringer Widerstand herrscht. Aber es ist dann doch wohl sehr angebracht, auf diesen Gegensatz zwischen dem örtlichen Verhalten in der Schicht und dem Verhalten der Schicht als Ganzes, gehörig acht zu geben (vgl. auch § 6 unten).*

§ 5. Komplikationen

a) Kontaktschwankungen

Die Herabsetzung des spezifischen Widerstandes leitender dünner, körniger Schichten, während deren Wachstum aus der Dampfphase, wird gutteils als Vorgang einer Kontaktausbesserung betrachtet werden können. Allgemein muß der Möglichkeit Rechnung getragen werden, daß bei gleichbleibender mittlerer Schichtdicke — sei es eventuell auch nur während einer beschränkten Dauer — sowohl Kontaktvernichtung eintreten kann,

als unter Umständen das sich weitere Durchsetzen einer Kontaktbesserung. Bei dicken Schichten und nicht zu beweglichen Metallen wird letzterer Faktor überwiegen können, bei dünnen Schichten und höherer Temperatur ersterer. Diesen Sachverhalten entsprechen Schwankungen in der Neigung der σ-D-Kurve, die man sogar beim Platin findet, wobei im allgemeinen die Neigung des stark abfallenden Zweiges noch jäher ist, aber — wie man erwarten konnte — K bedeutend kleiner als beim Silber. Man hat im Falle des Platins bei Bildung und Messung im Hochvakuum bei etwa 20° C:

$$(\mathrm{VII}_{\mathrm{Pt}}) \qquad \log \sigma = -10 \log D + 4{,}8 .$$

Findet die Schicht*bildung* bei höherer Temperatur statt, so wird die erstmeßbare Leitfähigkeit erst bei einem viel größeren Mindestwert der Schichtdicke einsetzen und der darauf anschließende Verlauf noch einen bedeutend schrofferen Abfall als sonst zeigen. Man weiß, daß schon eine verhältnismäßig geringe Erhöhung der Kondensationstemperatur genügt, um einen derartigen Effekt hervorzubringen.[1]) Bei einer Schichtbildung mittels Kathodenzerstäubung, wobei auch ein Einfluß aktivierter Gase zu befürchten ist, findet King[2]) für Pt wechselnde ϱ-Werte, aber im allgemeinen (für Au, Pt und Ag) etwa fünfmal größere Werte als oben für ϱ angegeben sind. Wir haben früher gezeigt, daß in diesen durch Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten ein groberes Gefüge vorherrscht als in denjenigen, welche durch Sublimierung im Hochvakuum erzeugt werden.

Die erwähnten Ergebnisse sind bei passenden Maßnahmen in großen Zügen reproduzierbar und fügen sich also im allgemeinen *der Regel, daß K um so größere Werte annimmt, je weiter sich die Kornbildung durchsetzt.* Der Formähnlichkeit der Formeln (I—VII) (vgl. auch Abh. X) und der Möglichkeit eines allmählichen Überganges wird weiter die Auffassung ge-

1) S. Weber u. E. Oosterhuis (a. a. O.) finden, daß eine Erwärmung ziemlich dicker Pt-Schichten auf etwa 130° den Widerstand auf die Dauer bis zu unermeßlich großen Werten wachsen läßt. Aber der Einfluß einer Erwärmung ist noch um vieles größer, wenn diese während der Schichtbildung stattfindet.

2) R. W. King, Phys. Review. **10**. S. 291. 1917.

recht, daß bei abnehmender Korngröße die „Korntheorie" allmählich in eine allgemeinere Theorie der Elektrizitätsleitung dünner Metallschichten — und zwar als Funktion ihrer Struktur — übergeht. So betrachtet, bildet die Korntheorie nur einen besonderen Fall. Es erscheint ja auch fast selbstverständlich, daß sich die Ergebnisse der Korntheorie um so mehr den Aussagen einer allgemeinen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen nähern wird, je kleiner — zunehmende Körnerpackung vorausgesetzt — die Körner werden.

Schon vor 14 Jahren haben wir gefolgert[1]), daß das Korngefüge des Sublimats unter übrigens gleichen Umständen um so gröber sein würde, je weniger refraktär[2]) das betrachtete Element und je höher die Kondensationstemperatur ist. Oben sahen wir außerdem, daß sich der jäh abfallende Zweig der σ-D-Kurve bei größeren mittleren Abmessungen der Körner nach „rechts" verschiebt und zwar als Folge eines mit größerem Kornwachstum verbundenen Vorganges der Kontaktvernichtung, wodurch besonders in den dünnen Schichten der Zusammenhang zurückgeht. Daraus folgt ebenso im allgemeinen und in Übereinstimmung mit der Erfahrung, *daß sich für K — ceteris paribus — um so größere Werte ergeben werden, je beweglicher das Element ist, womit man es zu tun hat und je mehr die Kondensations- und Meßtemperatur erhöht wird.*

Die in diesem und dem vorangegangenen Paragraph mitgeteilten logarithmischen Formeln sind jedoch mit Umsicht anzuwenden. Kleine Einflüsse können auf dem hier betretenen Gebiete zu weitreichenden Folgen führen; ist es doch gerade die Erscheinung nicht umkehrbarer Widerstandsänderungen, vor denen man sich bei gekörnten dünnen Schichten zu fürchten hat, da ja hier das Vorkommen eines unzureichenden Kontaktes zwischen den Atomaggregaten am wahrscheinlichsten ist.[3]) Da viel von einem mehr oder weniger guten Kontakt zwischen verhältnismäßig großen Körnern abhängt, hat man sich bisweilen sogar auf die Möglichkeit eines Auftretens von Kohärerwirkungen gefaßt zu machen. Ebenfalls können sich erheb-

1) Vgl. Abh. III.

2) Anm. d. Red.: refraktär = schwer schmelzbar.

3) Dem entspricht in Fig. 2 auch der große K/ϱ-Wert der Kurve $a_4 b_4 c_4$ (Herstellung der Schicht auf nassem Wege; Milieueinfluß!).

liche Abweichungen vom Ohmschen Gesetze zeigen, wie diese schon von W. F. G. Swann[1]) vorausgesagt sind.

Unter diesen Umständen mag es klar sein, daß die Stelle, wo sich in Fig. 2 die „Biegung" b befindet, von zufälligen Einflüssen abhängen wird. Wir möchten dies auch darum betonen, weil eine Möglichkeit, um auf der Abbiegungsstelle b eine Ableitung der freien Weglänge der Leitungselektronen zu gründen (welche etwa für den λ-Wert des kompakten Metalles maßgebend sein sollte), als ausgeschlossen betrachtet werden muß ... obwohl man sich Anwendungen solcher oder ähnlicher Art wohl mal erlaubt hat.

Schließlich wird es klar sein, daß die Möglichkeit zum Messen „eindeutiger" Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bei gekörnten Schichten der oben beschriebenen Art fehlt.

b) Folgen von Druck oder Spannung bzw. von Rißbildung

Unterschiede in thermischer Ausdehnung zwischen Unterlage und der darauf niedergeschlagenen Metallschicht können Einfluß auf das Beobachtungsergebnis haben. Vor allem in Fällen eines schlechten Kontaktes zwischen den Körnern sind deutliche Folgen zu erwarten, zumal, falls Rißbildung eintritt [R. S. Bartlett].[2]) Geschehen die Messungen aber bei derselben Temperatur, auf welcher die Unterlage schon bei und nach der Schichtbildung gehalten wurde, so werden Einflüsse dieser Art entweder nicht in Erscheinung treten, oder doch nur eine ganz untergeordnete Bedeutung erhalten können. Im übrigen möge nach verwandten Ausführungen in Abhandlung VIII (§ 1, Anmerkung) verwiesen werden.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei schließlich bemerkt, daß wir hier, wie überall in unseren bisherigen Mitteilungen diejenigen Fälle von der Betrachtung ausschließen, wobei das Sublimat eine merkliche Dampfspannung besitzt.

§ 6. **Zusammenfassung der in dieser und in der vorangegangenen Abhandlung erzielten Ergebnisse**

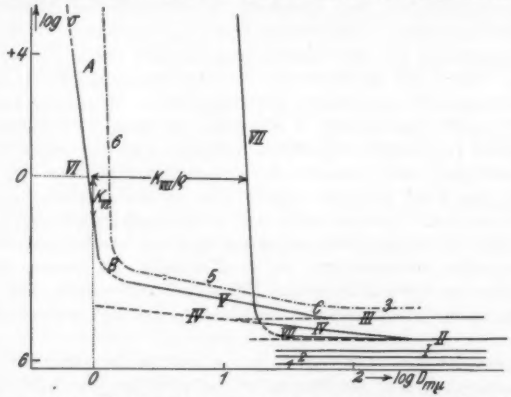
1. Die Kenntnis der mikroskopischen und amikroskopischen Struktur dünner Metallschichten ermöglicht es — unter Zugrundelegung sehr

1) W. F. G. Swann, Phil. Mag. 28. S. 467. 1914.
2) R. S. Bartlett, Phil. Mag. 5. S. 848. 1928.

weniger Voraussetzungen, welche mit der Elektrizitätsleitung in kompakten Metallen verschiedenster Art und deren Schmelzen völlig im Einklang stehen — den vielen Faktoren, welche die Leitfähigkeit dieser Schichten beherrschen können, getrennt zu würdigen. Umgekehrt kann unsere Auffassung bezüglich dieser Struktureigenschaften (welche teilweise durch Beobachtungen anderer Art als diejenige elektrischer Natur, festgestellt sind, durch eine Reihe merkwürdiger elektrischer Erscheinungen eindeutig gestützt werden.

2. Die Leitfähigkeitsmessungen dünner Metallschichten unterstützen die Auffassung, daß in massiven, verhältnismäßig grobkristallinen Metallen einer bedeutenden freien Weglänge ($\lambda_{M_{gk}}$ Rechnung zu tragen ist. Schon hieraus läßt sich ein merklicher Einfluß des Zerteilungsgrades auf die Elektrizitätsleitung voraussehen (vgl. auch unten 5 S. 925).

3. Die hauptsächlichsten Erscheinungen betreffs der Elektrizitätsleitung dünner Metallschichten können mittels der schematischen Fig. 3



Schematische Wiedergabe des spezifischen Widerstandes dünner Metallschichten als Funktion der Temperatur und Struktur
Fig. 3

angegeben werden. Jede der dort wiedergegebenen gezogenen Linien 1 bis 6 und I—VII entspricht der Formel:

(a) $$\log \sigma = \varrho \log D + K$$

(σ = spezifischer Widerstand, D = Schichtdicke),

worin sowohl ϱ wie K Parameter sind, denen physikalische Bedeutung beigelegt werden kann. Gl. (a) ist eine derartig gestaltete Näherungsformel, daß die Einheit in der Fülle der Tatsachen leichter erkannt werden kann. Genauere Formeln sind im Text angegeben. [1])

1) Vgl. *erstens* die Gl. (IVa) der Abhandlung X, kombiniert mit den dort angegebenen Formeln (9) und (10), welche sich auf eine Schicht genügender Kohärenz beziehen, bei feinkristalliner, poröser Beschaffen-

4. Die Leitfähigkeitserscheinungen von im Hochvakuum unter passenden Bedingungen gebildeten dünnen Schichten, die aus (im kompakten Zustande) gut leitenden Metallen hergestellt sind, lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke, Struktur und Temperatur hauptsächlich folgendermaßen beschreiben:

a) Bei genügend niedriger Temperatur[1]) der Schichtbildung und der elektrischen Messung

Dicke Schichten. Man muß zwischen drei Arten dicker („massiver") Schichten unterscheiden; nämlich zwischen starken Folien von grobkristalliner, feinkristalliner und amorph-poröser Beschaffenheit (Schreibweise: M_{gk}, M_{fk}, M_{ap}; vgl. Anhang, Bezeichnungen.) Diesen Zuständen entsprechen in Fig. 3 die Niveaus 1, 2 und 3 des spezifischen Widerstandes σ. Bei der vorsichtigen Sublimierung eines refraktären Metalles im Hochvakuum wird nur 3 erhalten.

Dünne Schichten. Bei dünneren Schichten treten Abweichungen ein, wenn die mittlere Schichtdicke D mit λ_∞ (der freien Weglänge der Leitungselektronen in der Schicht) vergleichbar wird. Es ergibt sich Kurve 5, welche bei abnehmender Schichtdicke schließlich — infolge eines dann schnell wachsenden mittleren Atomabstandes — in ein jäh aufschwingendes Kurvenstück 6 übergeht. In dünnen Schichten ist das Ergebnis bei verschiedenen Metallen weitgehend vergleichbar. Der Wert der Schichtdicke, unter welcher der spezifische Widerstand schnell zunimmt (in Fig. 3 bei B) kann mittels Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen berechnet werden. Diesem kritischen D-Wert entspricht eine poröse obere Schicht zu etwa 6 Atomen und eine durch die isolierende Unterlage beeinflußte Bodenschicht zu 1—2 Atomen, im ganzen also eine Schichtdicke zu etwa 8 Atomen. Die Porösität nimmt links von B bei abnehmender Schichtdicke schnell und regelmäßig, zuletzt aber sehr schnell zu.

Der Strecke $A \rightarrow B$ entspricht vor allem eine Zunahme der Zahl (N) freier Elektronen; auf der Strecke $B \rightarrow C$ wird hauptsächlich die freie Weglänge der Leitungselektronen größer.

b) Bei mäßig höherer Temperatur, z. B. Zimmertemperatur

Es kann dann folgende Aussage für refraktäre, dünne Metallschichten zutreffen:

A. *Für den Widerstand als Funktion der Schichtdicke und der Struktur*

In der allgemeinen Näherungsgleichung (a) gelten für ϱ und K (überschlagsmäßig) die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte,

---

heit (während $0{,}5\,\lambda_{M_k} < D \leqq \lambda_{M_k}$). *Zweitens* in derselben Abhandlung Gl. (Va) in Zusammenhang mit (12); Voraussetzungen: Genügende Kohärenz einer „semikristallinen", porösen Schicht ($D_r \geqq 2D > 4\,\mathrm{m}\mu$). *Drittens* (a. a. O.) Gl. (VIW); amorph-poröser Zustand ($0{,}2\,\mathrm{m}\mu < D < 2\,\mathrm{m}\mu$).

1) Z. B. etwa −185°C.

welche dort — im Zusammenhang mit der Schichtstruktur und den Kurven I—VI entsprechend — angegeben sind.

Tabelle

Zusammenhänge zwischen ϱ, K und der Struktur von Metallschichten bei wechselnden Werten der mittleren Schichtdicke D (annähernd gültig für dünne, im Hochvakuum hergestellte und erhaltene Schichten bei Zimmertemperatur)

Kurvennummer [1]	Struktur	Schichtdiche D in mμ	ϱ	K	Natur des als Beispiel gewählten Metalles
I	Grobkristallin-kohärent	∞	0	−5,3	Wolfram [2]
II	Feinkristallin-kohärent	∞	0	−4,8	Wolfram
III	Semikristallin - porös-kohärent	∞	0	-4,3	Wolfram [2]
III′	Feinkristallin - porös-kohärent	∞	0	−4,0	Silber
IV	Feinkristallin - porös-kohärent	$\frac{1}{2}\lambda_{M_k} < D \leqq \lambda_{M_k}$	−0,7	−3,0	Silber [3]
V	Semikristallin - porös-kohärent	$\lambda_{M_k} \geqq D_r > D > 2$	−1,2	−2,3	Wolfram
VI	Amorph - porös, kohärent bis schwach kohärent	$2 > D > 0{,}2$	−7,5	−1,5	Wolfram
VII	Kristallin, schwach kohärente Körner . .	$\frac{1}{2}\lambda_{M_k} > D > \frac{1}{20}\lambda_{M_k}$	−8,0 [4]	+5,0 [5]	Platin, Silber

Auch bei nicht sehr niedriger Temperatur findet man in bedeutendem Maße Vergleichbarkeit des Verhaltens dünner Schichten für verschiedene, in kompaktem Zustande gut leitende Elemente, aber freilich nur, falls man es erreicht, den oft so empfindlichen Niederschlag vor einschneidenden, nicht umkehrbaren Änderungen zu hüten.

Im allgemeinen nimmt hier, sowie in den unter *a*) erwähnten Fällen, der spezifische Widerstand mit dem Energieinhalt der Schicht (pro Masseneinheit berechnet) zu.

B. *Für den Temperaturkoeffizient*

a) Die Widerstandsänderung beim Übergang von niedriger Temperatur (T_α z. B. gleich 90°) auf Zimmertemperatur (T_β) ist für die Strecke 3 → III (Fig. 3; $\sigma_\alpha/\sigma_\beta$ = etwa 1,7) größtenteils irreversibel als Folge eines sich teilweise durchsetzenden Ordnungsvorganges. Bei erneuter Ab-

1) Der Fig. 3 entsprechend.
2) Für Platin weichen die Werte nur wenig ab.
3) Für Nickel und Platin weichen die Werte nur wenig ab.
4) Oder stärker negativ.
5) Oder stärker positiv.

kühlung wird 3 nicht mehr erreicht. In III wird $\sigma_{M_{sk_p}}$[1]) durch folgende Beziehung bestimmt: $x\sigma_1 + y\sigma_2 + z\sigma_3 = q\sigma_1 \ldots$ b), worin $x+y+z=1$ und $q \gg 4$, während σ_2 als Temperatur-unempfindlicher „Porositätszusatzwiderstand" und σ_3 als spezifischer Widerstand des amorphen Zustandes zu betrachten ist. Nur σ_1 — der spezifische Widerstand des Metalles in kristalliner Form — zeigt einen positiven Temperaturkoeffizient. Bei dickeren Schichten überwiegt meistens die Tendenz zur Ordnung und dementsprechend x über z, wodurch der Temperaturkoeffizient (unter Vorbehalt, daß reversible Messungen überhaupt möglich sind) schwach positiv wird. Bei dünnen Schichten kann $z\sigma_3$ über $x\sigma_1$ hinausgehen, in welchem Falle der Temperaturkoeffizient des Widerstandes negativ ist. Im allgemeinen kann man in diesem Temperaturgebiete schon Anfänge irreversibler Änderungen um so deutlicher beobachten, je höher man erwärmt, so daß sich scharfe Zahlenwerte für den Temperaturkoeffizient nicht mehr angeben lassen.

b) Für die Strecke $5 \rightarrow V$ ($\sigma_\alpha/\sigma_\beta$ = etwa 2) ist die Widerstandsänderung teilweise nichtumkehrbar. Insoweit von einem Temperaturkoeffizient des Widerstandes gesprochen werden kann, ist derselbe etwas stärker negativ, als schon auf der unter a) beschriebenen Strecke $3 \rightarrow III$ gefunden werden kann.

c) Auf der Strecke $6 \rightarrow VI$ ist die Widerstandsänderung sehr stark, größtenteils oder ganz umkehrbar und bei dünnen Schichten außerordentlich groß. Der Zahlenwert des Temperaturkoeffizienten $\left(\varphi = \frac{\Delta \log \sigma}{\Delta \log T}\right)$ steigt mit abnehmender Schichtdicke (und dementsprechendem zunehmendem Atomabstande) von etwa $-0{,}5$ auf etwa -8, in Übereinstimmung — nach Zeichen und Größe — mit dem was auf Grund des Herzfeld schen Prinzips und weiterer Überlegungen zu erwarten ist. Auch die Tatsache, daß φ sich bei gegebener Schichtdicke — unabhängig von der Art des betrachteten Metalles[2]) und über größeren Temperaturgebieten[3]) — als annähernd unveränderlich zeigt, läßt sich auf theoretischer Grundlage deuten.

In der Literatur vorhandene, abweichende Deutungen hinsichtlich des eigentümlichen Verhaltens des Widerstands-Temperaturkoeffizienten dünner Schichten, als Funktion deren Dicke und Temperatur, sind als unzulänglich oder falsch zu betrachten.

c) Bei „genügend" hoher Temperatur während oder nach der Schichtbildung

Jetzt steigt der Einfluß individueller Faktoren; z. B. diejenige, welche sich auf die Natur des Metalles und der Unterlage beziehen,

1) D. h. der spezifische Widerstand für das massive Metall im semikristallinen Zustande.

2) Wenigstens solange wir uns zur Klasse vergleichbar guter Leiter mit vergleichbarer Porosität beschränken.

3) Soweit der Bedingung völliger Umkehrbarkeit der Erscheinungen genügt wird.

weiter auf die Temperatur und die Erhitzungsdauer, das Alter und die Bildungsweise der Schicht, usw. Bei genügend langer Fortsetzung der Erhitzung auf hoher Temperatur kann sogar bei dicken Schichten der Zusammenhang in der Schicht so weitgehend herabgesetzt werden, daß keine Leitfähigkeit mehr beobachtet wird. Eine derartige Erhitzung läßt den Anfangswiderstand erst auf einen Mindestwert sinken, sodann aber bis ins Unmeßbare steigen, wobei Stadien passiert werden, worin starke Abweichungen vom Ohmschen Gesetze, oder auch Kohärerwirkungen, beobachtet werden können.

Im allgemeinen zeigen sich also starke irreversible Änderungen. Das ganze Bild der Fig. 3 verschiebt sich nach der rechten Seite. Wird übermäßige Erhitzung vorgebeugt, so kann ein Zustand entstehen, wobei das Ohmsche Gesetz noch beobachtet wird und sich eine Kurve vom Typus VII ergibt, für dessen jäh abfallenden Zweig $-\varrho > 7$ und $K \gg 1{,}5$. Dies entspricht der Tatsache, daß D_1 — die Schichtdicke in Millimikron wofür $\sigma = 1$ — einen verhältnismäßigen hohen Wert erreicht. Überhaupt wachsen $-\varrho$ und D_1 mit zunehmender Korngröße. Um so mehr gilt dies für K, wo ja $K = -\varrho \log D_1 \ldots$ c), *so daß K ein empfindlicher Indikator für das Maß der Kornbildung in dünnen Schichten darstellt.* Dem entspricht auch die Tatsache, daß K sich um so größer ergibt, als das Metall des Probeobjektes beweglicher und die Kondensations- sowie die Meßtemperatur höher ist. Der spezifische Widerstand der Schicht als Ganzes geht nicht mehr mit dem Energieinhalt parallel und kann auch vom „Milieu" abhängig sein.

Die sogenannte Korntheorie der elektrischen Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten ist ein besonderer Fall einer allgemeinen Theorie der Elektrizitätsleitung in dünnen Metallschichten als Funktion derer Struktur.

5. Schon die Notwendigkeit eine Reihe von Gleichungen der Art a) mit wechselnden ϱ- und K-Werten zu benutzen, weist darauf hin, daß der mittleren Schichtstärke nicht — oder jedenfalls nicht allein — eine entscheidende Rolle zukommt. Hauptsache ist, wie die Untersuchung ergibt, die Beeinflussung von λ und N[1]) bei eintretender Veränderung des mittleren Atomabstandes. Die Möglichkeit zu weitgehenden Folgen einer λ-Beeinflussung ist, bei hohen λ_{M_k}-Werten (vgl. sub 2, S. 921 oben) und großen Unterschieden im bezug auf $\lambda_{M_{sk_p}}$ und $\lambda_{M_{sp}}$, vorhanden. Ähnliche Faktoren wären bei einer Deutung des Matthiessenschen Gesetzes, nebst seinen rezenten Erweiterungen — im Zusammenhang mit den Ausführungen sub $4_{b_{Ba}}$) zutreffend zu berücksichtigen.

6. Die Mindestschichtdicke, wobei Kristallisation im amorphen Zustande spontan eintreten kann, hängt von der Temperatur ab, sowie von der Beweglichkeit im untersuchten Stoffe; weiter auch einigermaßen von der Unterlage, bzw. das Medium. Ausschlaggebend ist der Abstand zwischen den Nachbaratomen. Gerade wie bei der Leitfähigkeit erwähnt (vgl. sub $4\,\alpha$ oben), kann auch hier die Wahrscheinlichkeitsrechnung

1) λ = freie Weglänge, N = Zahl der freien Elektronen.

herangezogen werden, wobei gefunden wird, daß sich bei einem refraktären Metall wie das Wolfram bei Zimmertemperatur eine „kritische Schichtdicke" bei etwa sieben Atome vorfinden muß. Bei höherer Temperatur jedoch kann diese Grenze erheblich herabgesetzt werden.

Anhang: Bezeichnungen

Es bezeichnen:

A = Zahl der sublimierten Atome dividiert durch n (vgl. unten).
a = amorph.
b = Höhe einer senkrechten Stapelung (normaler Atomabstand als Längeneinheit).
D = mittlere Schichtdicke in Millimikron.
D_1 = mittlere Schichtdicke, wofür der spezifische Widerstand ein Ohm Zentimeter beträgt.
D_r = „Raumdimension", mittlere räumliche Entfernung zwischen zwei Störungsstellen.
e = Basis der natürlichen Logarithmen.
ε = Ladung des Elektrons.
f = fein.
g = grob.
k = kristallin.
λ = freie Weglänge der für die Leitung verantwortlichen Elektronen.
M = massiv.
m = Masse des Elektrons. $\mu = 10^{-4}$ cm. $m\mu = 10^{-7}$ cm.
n = Zahl der verfügbaren „Atomstellen" pro Einheit der Kondensationsfläche.
N = Elektronenzahl pro Volumeneinheit.
P = Porosität.
p = porös.
ϱ = Tangens des Neigungswinkels der D-Kurve im doppellogarithmischen Diagramm.
sk = semikristallin.
T = absolute Temperatur.
t = Zeit.
σ = spezifischer Widerstand.
σ_M = spezifischer Widerstand des massiven Metalles.
σ_D = spezifischer Widerstand einer Metallfolie mit einer mittleren Dicke D.
φ = Temperaturkoeffizient des Widerstandes, definiert durch $\frac{d \log \sigma}{d \log T}$.
Z = Zahl der schwingenden materiellen Teilchen.

Im Haag, Februar 1931.

(Eingegangen 24. April 1931)

Beugungsversuche mit sehr schnellen Elektronen

Von E. Rupp

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

(Mit 6 Figuren)

Die vorliegende Arbeit über die Beugung sehr schneller Elektronen im Bereich von 100—250 kV zerfällt in drei selbständige Teile:

A. Bestimmung des Atomformfaktors für Gold im Gebiet der Massenveränderlichkeit des Elektrons.

B. Über das Auftreten neuartiger Beugungsringe, die durch gebrochene Ordnungszahlen beschrieben werden können.

C. Prüfung der de Broglieschen Beziehung aus Spannungsmessungen im Bereich von 100—250 kV.

Teil A. Bestimmung des Atomformfaktors für Gold mit 220 kV-Elektronen

1. Der Atomformfaktor mit Elektronen bei der Beugung an Metallen ist von G. P. Thomson[1]) und von Mark und Wierl[2]) an Gold, Silber und Aluminium ermittelt worden im Bereich von 20—60 kV. Innerhalb dieses Bereiches läßt sich der Atomformfaktor F^2 darstellen durch die Gleichung

$$F^2 = k\,\frac{(Z - F')^2}{\sin^4 \varphi/2}, \tag{1}$$

wenn k eine Konstante, Z die Ordnungszahl des streuenden Metallatoms, $F'(\varphi)$ der Atomformfaktor für Röntgenstrahlen und φ der Streuwinkel sind. Außer anderen Vernachlässigungen ist bei der Ableitung dieser Gleichung die Massenzunahme des Elektrons mit der Strahlgeschwindigkeit nicht berücksichtigt.

---

1) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. **125**. S. 352. 1929.
2) H. Mark u. R. Wierl, Ztschr. f. Phys. **60**. S. 741. 1930.

Die gestreute Strahlintensität J ist mit F^2 verbunden durch die Gleichung

$$J = k' \frac{F^2 p}{\sin^2 \varphi/2} = k'' \frac{F^2 p}{h^2 + k^2 + l^2}, \tag{2}$$

worin p die Flächenhäufigkeitszahl ist. Aus letztgenannter Gleichung wird F^2 experimentell bestimmt durch Messung von J und φ.

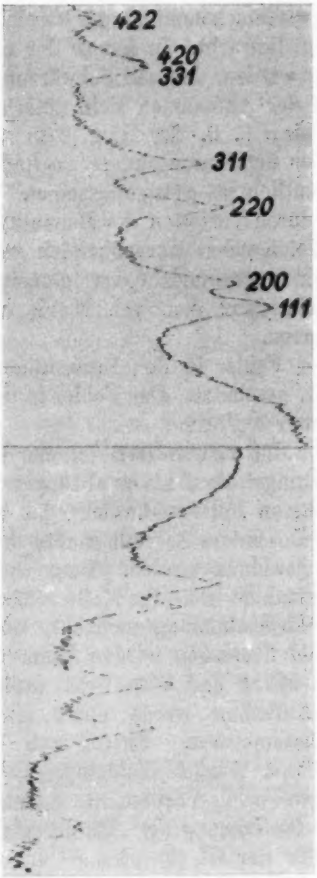
Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist eine Bestimmung des Atomformfaktors aus Gl. (2) für so schnelle Elektronen, für die die relativistische Geschwindigkeitsabhängigkeit der Elektronenmasse die Messung deutlich beeinflußt. Dazu werden Elektronen von 220 kV an Goldfolien gebeugt. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 und Fig. 2 zusammengestellt. Sie zeigen, daß für Elektronen von 220 kV der Atomformfaktor mit abnehmendem Streuwinkel stärker ansteigt als für Elektronen von 20—60 kV.

2. *Versuchsverfahren.* Es wird das Durchstrahlungsverfahren von G. P. Thomson zur Anwendung gebracht. Strahlquelle ist eine Glühkathode. Eine Blendenröhre von 10 cm Länge und etwa 0,1 mm Öffnung der Blendenscheiben läßt das Kathodenstrahlbündel auf eine Goldfolie auftreffen. In der Entfernung von 320 mm von der Folie befindet sich der photographische Film (Agfa-Zahnfilm). Die Belichtungszeit beträgt einige Sekunden. Die Röhre wird bereits vor der Aufnahme in Betrieb gesetzt, der Elektronenstrahl jedoch wird durch einen Elektromagneten abgelenkt. Die Exposition des Films erfolgt durch Ein- und Ausschalten dieses Magneten. Ein Dauermagnet dient zur Feinjustierung des Elektronenstrahls.

Zur Auswertung der Schwärzungen auf Intensitäten wurde der von Mark und Wierl beschriebene Weg beschritten. Ein Teil der auftreffenden Elektronenmenge schwärzt den Film, der andere Teil lädt eine Messingblende auf. Die Elektrometerausschläge erwiesen sich als proportional zum Elektronenstrom zwischen Glühdraht und Blendenröhre.

Durch die an der Folie und an der Blendenröhre ausgelösten Röntgenstrahlen tritt eine kontinuierliche Schwärzung des Films auf. Diese Schwärzung konnte durch Ablenken des Elektronenstrahls hinter der Folie mittels eines Magneten für sich allein untersucht werden. Sie erwies sich bei den verwendeten

kurzen Belichtungszeiten als außerordentlich gering gegenüber der Schwärzung durch Elektronen; Filme, die durch Ablenken des Elektronenstrahls zuerst nur mit Röntgenstrahlen belichtet, darauf nach Ausschalten des ablenkenden Magnetfeldes die gleiche Zeit mit Elektronen (+ Röntgenstrahlen) bestrahlt wurden, zeigten keine merklichen Unterschiede im Schwärzungsverlauf gegenüber den gewöhnlichen Aufnahmen, bei denen die Vorbelichtung mit Röntgenstrahlen fehlte.



Registrierkurven der Beugungsaufnahmen bei 220 kV
Fig. 1

Auf jeden Film wurden je 5 Aufnahmen unter Variation der Belichtungszeit, aber bei gleichem Elektronenstrom zur Blendenröhre gemacht. Gleichzeitig wurde auch die Elektronenmenge elektrometrisch gemessen. Die Aufnahmen wurden mit einem Zeissschen Registrierphotometer ausgewertet. Zwei derartige Registrierkurven sind in Fig. 1 wiedergegeben. Der kontinuierliche Schwärzungsuntergrund wurde abgetrennt und die Flächen der einzelnen Beugungszacken für sich vermessen.

Dabei wurde das von Dorgelo eingeführte Verfahren der Intensitäts-Schwärzungskurven in der Ausführungsform von Mark und Wierl verwendet. Für schnelle Elektronen tritt

schon bei relativ geringen Elektronenmengen Sättigung der Schwärzung ein, darauf scheint ein Gebiet mit abnehmender Schwärzung und schließlich eine verhältnismäßig langsame Zunahme mit weiter wachsender Elektronenmenge zu folgen. Für die Auswertung kommt nur der Bereich vor dem ersten Sättigungsgebiet in Betracht. In keiner der Beugungsaufnahmen konnte erreicht werden, daß die Schwärzung für den ganzen Winkelbereich der Aufnahmen sich unterhalb des Sättigungsgebietes hält. Liegt z. B. der Ring (220) noch im ansteigenden Bereich der Schwärzungskurve, so findet sich der Ring (200) bereits deutlich im Sättigungsgebiet. Wie bei Mark und Wierl wurde durch Variation der Belichtungszeit jede Schwärzung in den aufsteigenden Kurvenbereich gebracht.

Der Kurvenverlauf des Intensitäts-Schwärzungsdiagramms entspricht ganz dem von Mark und Wierl eingehend beschriebenen.

Der Fehler in den Intensitätsmessungen wird auf 8 bis 10 Proz. geschätzt. Der Fehler in der Bestimmung von $\sin \varphi/2$ liegt unter 1 Prozent.

Für die verwendeten dünnen Goldfolien erwies sich der Schwärzungsverlauf als unabhängig von der Foliendicke. Ob bei dickeren Folien Abweichungen auftreten, wurde nicht geprüft. Besondere Sorgfalt mußte der Feststellung texturfreier Folien gewidmet werden. Dazu wurde mit jeder Folie zuerst eine Aufnahme ohne die Meßvorrichtung zur elektrometrischen Intensitätsbestimmung gemacht, wobei also das ganze Beugungsbild übersehen werden kann. (Die Meßvorrichtung deckt wie bei Mark und Wierl den größeren Teil des Filmes ab.) Diese Aufnahme wurde unter verschiedenen Azimutwinkeln durchphotometriert. Erwies sich hierbei der Schwärzungsverlauf vom Winkel unabhängig, so konnte die Folie zur Intensitätsmessung Verwendung finden.

3. *Bestimmung des Atomformfaktors für Gold bei 220 kV.* Mit Hilfe der Gl. (2) wird F^2 aus J und $\sin \varphi/2$ berechnet. In Tab. 1 sind die benutzten Meßwerte zusammengestellt.

In der Tabelle gibt die erste Spalte die Summe der Millerschen Indizes der vermessenen Beugungsringe, die zweite Spalte den sin des halben Streuwinkels. Der Streuwinkel wird gemessen aus dem mittleren Durchmesser D der Beugungs-

Tabelle 1

Atomformfaktor F^2 (220 kV) verglichen mit F^{2*} (20—60 kV)

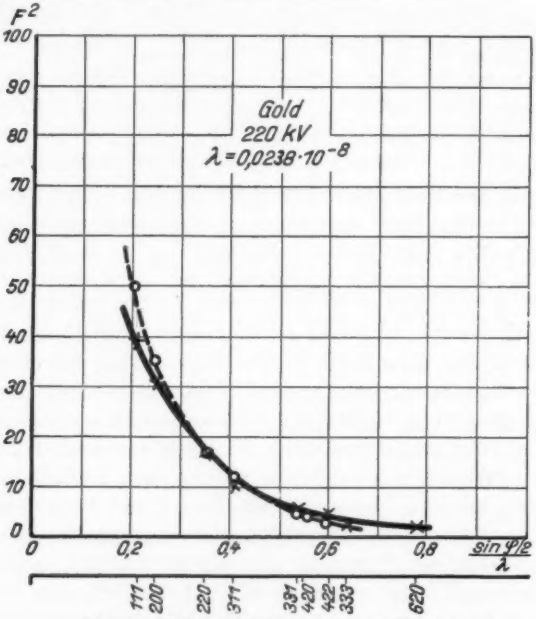
1	2	3	4	5	6	7	8
Σh	$\sin\varphi/2$	$\frac{\sin\varphi/2\cdot 10^{-8}}{\lambda}$	J	p	F^2	F^{2*}	$\frac{F^2-F^{2*}}{F^{2*}}$
$\sqrt{3}$	0,0050	0,214	194	8	50,1	39,25	+27,5
$\sqrt{4}$	0,0058	0,247	77	6	35,4	30,81	+15
$\sqrt{8}$	0,0082	0,349	36	12	16,55	16,55	0
$\sqrt{11}$	0,0096	0,410	32	24	10,0	11,84	−15,4
$\sqrt{19}$	0,0127	0,538	7,5	24	4,14	5,97	−31
$\sqrt{20}$	0,0131	0,552	7,1	24	4,06	—	—
$\sqrt{24}$	0,0143	0,605	4,5	24	3,10	4,30	−28

ringe und aus dem Abstand Folie–Film (320 mm). Die Werte für D sind dieselben wie in einer vorhergehenden Veröffentlichung.[1]) Die dritte Spalte bringt den von der Strahlgeschwindigkeit unabhängigen Ausdruck $\frac{\sin\varphi/2}{\lambda}$. Die Zahlen in dieser Spalte sind daher identisch mit denen in Spalte 3 der Tabelle von Mark und Wierl. Die Wellenlänge beträgt $2{,}38\cdot 10^{-10}$ cm. Die aus den Schwärzungen ermittelten Intensitäten der Beugungsringe sind in Spalte 4 zusammengestellt. Spalte 5 enthält die Flächenhäufigkeitszahl, Spalte 6 den nach Gl. (2) berechneten Atomformfaktor F^2 in willkürlichen Einheiten. Zum Vergleich mit den Messungen von Mark und Wierl ist der Wert für (220) zu 16,55 gewählt. Der mittlere Fehler in F^2 dürfte 8—10 Proz. betragen. Die nächste Spalte 7 enthält die von Mark und Wierl gemessenen Werte von F^{2*}. Zur besseren Übersicht über die Abweichungen der hier durchgeführten Mes-

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 9. S. 458. 1931. Dort ist fälschlicherweise der Abstand eines anderen Filmhalters zugrunde gelegt worden, ebenso soll (Gl. 2) nicht heißen $\sqrt{\frac{149{,}8}{V}\sqrt{1-\beta^2}}$, sondern richtig: $\sqrt{\frac{149{,}8}{V}\,\frac{2\sqrt{1-\beta^2}}{1+\sqrt{1-\beta^2}}}$. Der Abstand L war 320 mm, daraus wird $\lambda' = 2{,}362$. Die Wellenlänge aus der Spannungsmessung wird mit $\beta = 0{,}715$ (S. 461 letzte Zeile) $\lambda = 2{,}370$, die maximale Wellenlänge $\lambda_m = 2{,}35$. Die dort gezogenen Schlüsse bleiben ungeändert, da beide Fehler nahe einander gleich waren.

sungen mit denen von Mark und Wierl sind in Spalte 8 die prozentualen Abweichungen $\frac{F^2 - F^{2*}}{F^{2*}}$ zusammengestellt.

Die Werte für F^2 und F^{2*} sind außerdem in Fig. 2 eingetragen. Abszisse ist $\frac{\sin \varphi/2}{\lambda}$. Die ausgezogene Kurve in der Figur stellt den von Mark und Wierl aus Gl. (1) berechneten theoretischen Verlauf des Atomformfaktors dar.



Atomformfaktor F^2 für Gold bei 220 kV (○) verglichen mit F^2 bei 20—60 kV (×)

Fig. 2

4. *Diskussion der Versuchsergebnisse.* Der Atomformfaktor für Elektronen läßt sich nach G. P. Thomson und nach Mark und Wierl im Bereich von 20—60 kV durch Gl. (1) hinreichend gut wiedergeben, obwohl bei der Ableitung dieser Gleichung der Streuvorgang stark schematisiert ist. So sind die Extinktion, die Wärmebewegung und der Einfluß des Elektronenspins nicht berücksichtigt, abgesehen von der Vernachlässigung der relativistischen Massenveränderlichkeit des Elektrons.

Bei den hier durchgeführten Versuchen darf die Änderung der Elektronenmasse mit der Strahlgeschwindigkeit nicht mehr unberücksichtigt bleiben, denn für 220 kV Elektronen ist $\frac{v}{c} = 0{,}715$, also $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = 0{,}70$. Es ist daher nicht zu erwarten, daß der Verlauf des Atomformfaktors bei 220 kV sich durch Gl. (1) darstellen läßt.

Tatsächlich weichen auch die hier gefundenen F^2-Werte von den Werten F^{2*} von Mark und Wierl systematisch ab, wie aus Spalte 8 der Tab. 1 deutlich zu ersehen ist. Sehen wir Abweichungen größer als 10 Proz. als reell an, was der beiderseitigen Versuchsgenauigkeit entsprechen dürfte, so steigen für kleine Streuwinkel die Werte bei 220 kV deutlich stärker an mit abnehmenden Winkeln als bei 20—60 kV. Für Streuwinkel $\frac{\sin \varphi/2}{\lambda} > 0{,}5$ hingegen scheint die prozentuale Abweichung $\frac{F^2 - F^{2*}}{F^{2*}}$ innerhalb der Fehler unabhängig vom Streuwinkel zu werden.

Für größere Streuwinkel kann demnach der Atomformfaktor für Gold bei 220 kV noch mit guter Annäherung durch Gl. (1) dargestellt werden, für kleine Streuwinkel jedoch liegen die Werte für F^2 deutlich über dem nach Gl. (1) berechneten Verlauf. Der Verlauf der F^2-Kurve ist aber nicht so steil wie die Rutherfordkurve $\frac{1}{\sin^4 \varphi/2}$, die der reinen Kernstreuung entspräche.

Eine theoretische Behandlung des Atomformfaktors im Gebiete der relativistischen Massenabhängigkeit und unter Berücksichtigung des Elektronenspins ist bisher noch nicht durchgeführt.[1]) Für die Notwendigkeit, den Elektronenspin zu berücksichtigen, spricht die Erscheinung der Elektronenpolarisation bei der Streuung von 220 kV-Elektronen.[2])

Teil B. Beugungsringe mit gebrochenen Ordnungszahlen

a) Bei Durchstrahlung von Metallfolien mit schnellen Elektronen nach dem Verfahren von G. P. Thomson erhält

1) Vgl. die Behandlung der reinen Kernstreuung bei S. W. Massey, Proc. Roy. Soc. **127**. S. 666. 1930 und der Streuung bei Wechselwirkung zweier Elektronen bei H. C. Wolfe, Phys. Rev. **37**. S. 591. 1931.

2) E. Rupp, Naturwiss. **19**. S. 109. 1931.

man Beugungsringe, die nach Einführung der Elektronenwellenlänge durch die Gleichung von Debye-Scherrer

$$n\lambda = 2\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\sin\frac{\varphi}{2} \tag{3}$$

vollständig beschrieben werden können.

Für die Ausbildung der Ringe scheinen im allgemeinen die Auslöschungsgesetze der Röntgenstrahlen zu gelten.

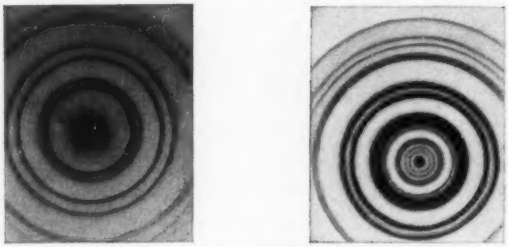
In der vorliegenden Untersuchung wird der Versuch unternommen, die Dispersion der Beugungsapparatur zu steigern bei gleichzeitiger Verringerung der Breite des Durchstoßungskegels und durch längere Belichtungszeiten nach bisher nicht gefundenen Ringen zu suchen.

b) Als Versuchsröhre wird eine Glühkathodenröhre verwendet. Die Blende besteht aus drei Blendenscheiben, von denen die erste 0,5, die beiden anderen 0,1 mm Durchmesser haben. Der Abstand der beiden letzten Blenden ist 200 mm. Durch einen Hilfsmagneten mit breiten Polschuhen wird der Elektronenstrahl monochromatisiert. Unmittelbar hinter der letzten Blende befindet sich die Goldfolie. Es werden auf Steinsalz aufgedampfte Folien verwendet. In einer Entfernung von 650 mm von der Folie wird der photographische Film angebracht. Die Strahlgeschwindigkeit beträgt 210—250 kV.

c) *Beugungsaufnahmen.* Wird der Film etwa eine Sekunde exponiert, so erhält man das Beugungsbild der Fig. 3a. Es entspricht genau den bekannten Aufnahmen, wie sie von G. P. Thomson, ferner von Mark und Wierl und von Eisenhut und Kaupp erhalten worden sind. Der Röhrenstrom beträgt etwa 1 mA.

Wurde aber die Folie bei sehr günstiger Monochromatisierung des Strahls 8—12 Min. belichtet bei 1 mA Röhrenstrom, so wurde das Beugungsbild der Fig. 3b gefunden. Die äußeren Ringe entsprechen denen der Fig. 3a. Innerhalb des Ringes (111) jedoch treten eine Anzahl neuer Ringe auf, von denen auf den Originalaufnahmen sieben gut vermessen werden konnten. Der Durchstoßungskegel ist sehr schmal, so daß die Ausbildung der inneren Ringe kaum durch die kontinuierliche Schwärzung gestört wird.

Die Figg. 4a und b geben die mit einem Zeissschen Photometer erhaltenen Registrierkurven der Figg. 3a und b wieder. Man erkennt in Fig. 4b innerhalb des Ringes (111)



a b

Beugungsaufnahmen an Goldfolien bei etwa 210 kV
a) Etwa 1 Sek. belichtet
b) 12 Min. belichtet bei besserer Monochromatisierung Innerhalb (111) neue Ringe

Figg. 3a und b

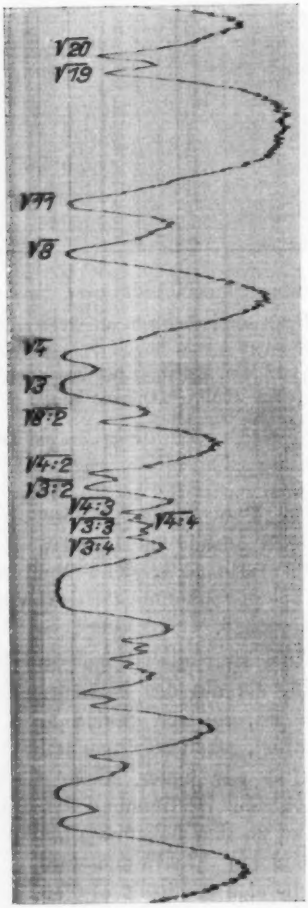
noch sieben neue Ringe. Die neuen Ringe wurden an drei verschiedenen Goldfolien festgestellt. Sie sind nicht durch Fettdämpfe verursacht, denn Spuren von Fettdampf ließen bei den hohen Spannungen das Vakuum der Röhre sofort zusammenbrechen.

Die Intensität der Ringe muß ganz außerordentlich geringer sein, als die der bekannten äußeren Ringe. Die Belichtungszeiten, die sich in den Figg. 3a und b wie 1:600 bis 1000 verhalten, geben hierfür einen rohen Anhalt. Auch nimmt die Intensität der neuen Ringe stark ab mit abnehmendem Streuwinkel. Zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der neuen Ringe zu den bekannten müßte die Schwärzungsfunktion der verwendeten Elektronenstrahlen in einem sehr weiten Intensitätsbereich ermittelt werden.

An Al-Folien wurden keine inneren Ringe gefunden. An Pb- und an Ag-Folien traten die Ringe mit $n = {}^1/_2$ (s. unten) deutlich auf. Die anderen Ringe waren nicht festzustellen. Bei



a



b

Photographische Registrierkurven der Figg. 3a und b
Figg. 4a und b

Geschwindigkeiten unterhalb 100 kV wurden an Gold die Ringe mit $n = {}^1/_2$ gefunden.

d) *Auswertung der Aufnahmen.* Zur Auswertung der Beugungsringe wird die Gl. (3) zugrunde gelegt. Bezeichnen wir mit D den mittleren Durchmesser eines Ringes, mit Σ die Wurzel aus der Summe der Millerschen Indizes, so muß für zusammengehörige und richtig indizierte Ringe D/Σ eine Konstante sein.

Die folgende Tab. 2 zeigt, daß diese Forderung für die bekannten äußeren Ringe erfüllt ist. Für die neu gefundenen inneren Ringe erhält man aber auch dieselbe Konstante, wenn man die Werte D/Σ durch 2, 3 bzw. 4 dividiert. Die neu gefundenen Ringe scheinen also mit dem Goldgitter in ursächlichem Zusammenhang zu stehen. Die Vermessung von D erfolgte visuell auf den Originalaufnahmen selber.

Tabelle 2

Bekannte Beugungsringe an Gold			Neugefundene Ringe		
Σ	D mm	D/Σ	Σ	D mm	D/Σ
$\sqrt{3}$	12,2	7,05	$\sqrt{8}:2$	10,1	7,11
$\sqrt{4}$	14,2	7,10	$\sqrt{4}:2$	7,1	7,10
$\sqrt{8}$	20,1	7,11	$\sqrt{3}:2$	6,2	7,14
$\sqrt{11}$	23,4	7,05	$\sqrt{4}:3$	4,7	7,06
$\sqrt{19}$	31,0	7,10	$\sqrt{3}:3$	4,1	7,10
$\sqrt{20}$	31,6	7,06	$\sqrt{4}:4$	3,5	7,00
$\sqrt{24}$	34,8	7,09	$\sqrt{3}:4$	3,1	7,14
$\sqrt{27}$	37,2	7,14			
	Mittel	7,10		Mittel	7,09

Zur Frage nach der Entstehung der Ringe bieten sich aus Gl. (3) drei Möglichkeiten der Erklärung.

1. Man kann annehmen, sie gehören gebrochenen Ordnungszahlen $n = 1, {}^1/_2, {}^1/_3, {}^1/_4$ zu.

2. Wählt man $n = 1$, so würde a die Werte a, 2a, 3a, 4a annehmen.

3. Die de Broglie sche Beziehung wäre durch eine ganze Zahl zu ergänzen etwa in der Form $\lambda = \frac{h}{n' m v}$, wo $n' = 1, 2, 3, 4$.

Photographische Registrierkurven der Figg. 3a und b
Figg. 4a und b

Natürlich dürfte man hieraus nicht folgern, daß ganzzahlige Vielfache von v im Elektronenstrahl vorhanden sind.

Keine dieser Möglichkeiten kann durch irgendeine andere Erfahrung der Wellenoptik gestützt werden. Wohl sind mit langsamen Elektronen in zahlreichen Fällen Interferenzen gefunden worden, die einer Ordnungszahl $n = \frac{1}{2}$ entsprechen, nie jedoch Interferenzen mit 1/3 oder 1/4. Aber auch für das Auftreten von $n = \frac{1}{2}$ fehlt bisher jede befriedigende Erklärung. In dieser Mitteilung soll daher lediglich der experimentelle Befund festgestellt werden.

Teil C. Prüfung der de Broglieschen Beziehung im Bereich von 100–250 kV

Kürzlich habe ich in dieser Zeitschrift[1]) Messungen an Goldfolien mitgeteilt, die de Broglie sche Beziehung im Gebiet der relativistischen Massenveränderlichkeit des Elektrons zu prüfen. Die Versuche erstreckten sich einmal auf die Ermittlung der Wellenlänge aus den Durchmessern der Beugungsringe, zum andern wurde die Wellenlänge aus der Spannungsmessung berechnet. Die letztgenannte Messung war mit weit größeren Fehlern behaftet als die Ausmessung der Beugungsringe.

In der vorliegenden Mitteilung wird die de Broglie sche Beziehung im Spannungsbereich von 100—250 kV eingehend geprüft bei gesteigerter Meßgenauigkeit.

1. Die Spannungsmessungen wurden nach zwei Richtungen hin fortgesetzt:

a) Zur unmittelbaren Messung der *Scheitelspannung* wurde die Hochspannungsanlage mittels einer Funkenstrecke geeicht.

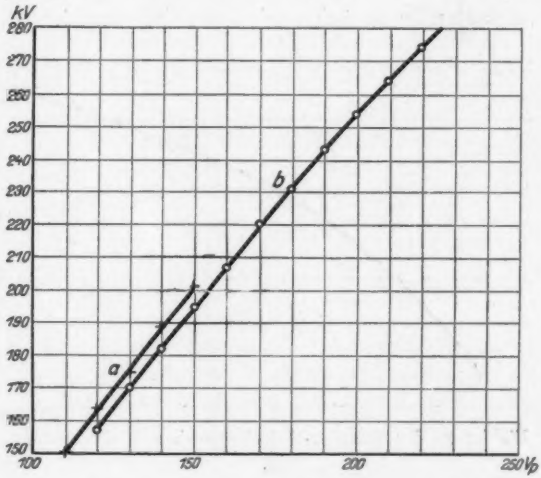
b) Die *Effektivwerte* der Hochspannung wurden in der früher beschriebenen Weise durch Anschluß des Elektrometers von Starke-Schröder an einen Meßtransformator bekannten Übersetzungsverhältnisses neu bestimmt.

c) *Messung der Scheitelspannung.* Zur Messung der Scheitelspannung aus der Schlagweite fand eine Funkenstrecke

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 458, 1931.

mit Kugeln von 250 mm Durchmesser Anwendung. Die Funkenstrecke wurde mit dem Lichte einer Hg-Lampe belichtet. Zur Umrechnung der Schlagweiten auf Spannungen wurden die Eichwerte des VDE. zugrunde gelegt. Eine Kugel war geerdet. Der Korrektionsfaktor für Temperatur und Luftdruck ist berücksichtigt.

In den beiden Kurven der Fig. 5 ist die Abhängigkeit der Scheitelspannung von der Primärspannung an den Klemmen



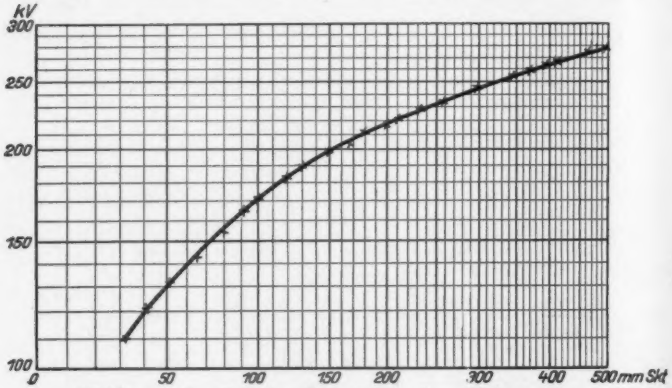
Eichkurve der Hochspannung aus der Schlagweite (Scheitelspannung)

Fig. 5

des Transformators der Anlage dargestellt. Die eine Kurve (*a*) bezieht sich auf die unbelastete Anlage, die andere Kurve (*b*) wurde bei 1 mA Belastung ermittelt. Sie entspricht den Versuchsbedingungen bei den Beugungsaufnahmen. Jeder der eingezeichneten Meßpunkte ist ein Mittelwert aus 10—15 Einzelmessungen. Abgesehen von einzelnen, ganz herausfallenden und daher nicht verwendeten Meßwerten beträgt die maximale Streuung der Einzelmessungen zwischen 80—120 kV 5 Proz., zwischen 120—180 kV 6 Proz., zwischen 180—250 kV 8 Proz. Während der Messung war die Versuchsröhre angeschlossen,

so daß die gleichen Sprühverluste wie bei den Beugungsaufnahmen auftraten.

d) *Messung der effektiven Spannung.* Das Starke-Schrödersche Elektrometer zeigt bei Belastung der Anlage mit der Versuchsröhre die effektive Spannung (bei statischer Belastung die Scheitelspannung) an. Bei der Neueichung durch Anschluß an einen Meßtransformator bekannten Übersetzungsverhältnisses wurde in der früher beschriebenen Weise[1]) vorgegangen. Die Anlage war nur elektrostatisch belastet. Das Elektrometer wurde zunächst mit einem Meßtransformator mit



Eichkurve des Starke-Schröderschen Elektrometers
Fig. 6

dem Übersetzungsverhältnis 220/30 000 geeicht. Zur Kontrolle der Genauigkeit in der Angabe des Übersetzungsverhältnisses wurde die Eichung noch mit einem anderen Meßtransformator mit dem Übersetzungsverhältnis 220/50 000 wiederholt. Dann wurden Anschlußmessungen bei verschiedenen Abständen der Elektrometerplatten durchgeführt. Die Zahl der Anschlußmessungen zwischen der Grundeichung und der Eichung bis 270 kV konnte auf drei beschränkt werden gegenüber vier bei der früheren Eichung.

Die neue Eichkurve ist in Fig. 6 wiedergegeben. Abszisse ist der Elektrometerausschlag in Millimeter, Ordinate die Spannung in Kilovolt, beide in logarithmischem Maßstab. Die

1) a. a. O., S. 459.

Werte mit beiden Meßtransformatoren fallen innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Bei Berücksichtigung der in der früheren Veröffentlichung diskutierten einzelnen Fehler in der Grundeichung, in den Anschlußmessungen und im Übersetzungsverhältnis der Transformatoren wird der mittlere Gesamtfehler im Bereich von 80—120 kV $\pm$ 2 Proz., zwischen 120— 180 kV $\pm$ 2,5 Proz., zwischen 180—270 kV $\pm$ 3 Proz.

Im Bereich über 200 kV liegen die Spannungswerte der Neueichung 10 Proz. höher als in der Eichkurve der Fig. 2 der früheren Veröffentlichung infolge einer Änderung am Elektrometergehänge. Bei der Eichung war die Versuchsröhre stets angeschlossen.

2. *Ausmessung der Beugungsringe.* Nachdem es gelungen war, durch bessere Monochromatisierung des Elektronenstrahls, wie in Teil B dieser Arbeit beschrieben ist, schärfere Beugungsringe zu erhalten, konnte die Spannungsmessung aus den Beugungsringen noch wesentlich genauer durchgeführt werden. Die Beugungsaufnahmen erstrecken sich auf 5 verschiedene Spannungen zwischen 100 und 250 kV.

Um die inneren Ringe (111) und (200) nicht überstrahlt zu bekommen, werden die Belichtungszeiten unter 1 Sek. gewählt. Die inneren Ränder der Ringe sind stets schärfer als die äußeren Ränder. Daher ist der innere Durchmesser genauer vermeßbar als der äußere.

In der folgenden Tab. 3 sind die Auswertungen der Beugungsringe zusammengestellt. Es bedeuten hier Σ die Summe der Millerschen Indizes, D_a äußerer, D_i innerer, D_m mittlerer Ringdurchmesser in Millimetern. Zum Vergleich der Ringdurchmesser mit der Scheitelspannung und mit der effektiven Spannung werden die Werte D_i/Σ und D_m/Σ jeweils besonders angeführt. Die aus den inneren Ringdurchmessern berechneten Werte D_i/Σ für $\Sigma = \sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ weisen stets eine geringe Zunahme von etwa + 0,5 Proz. mit wachsendem Σ auf, die mit der Überstrahlung der inneren Ringe, zum Teil auch mit einem physiologischen Kontrasteffekt, zusammenhängen dürfte. Bei der Mittelbildung werden daher $D_i/\sqrt{3}$ und $D_i/\sqrt{4}$ mit dem halben Gewicht in Rechnung gestellt. Die Mittelwerte D_m/Σ sind auf $\pm$ 0,3 Proz. genau.

Tabelle
Auswertung der

Σ	40,0 ± 1					170 ± 3					Elektrometer 250 ±
	D_a	D_i	D_m	D_i/Σ	D_m/Σ	D_a	D_i	D_m	D_i/Σ	D_m/Σ	D_a D_i D_m
$\sqrt{3}$	18,6	17,9	18,25	10,35	10,52	13,5	13,0	13,25	7,53	7,66	12,9 12,63
$\sqrt{4}$	21,4	20,8	21,1	10,40	10,51	15,5	15,0	15,25	7,52	7,64	14,8 14,55
$\sqrt{8}$	29,8	29,4	29,6	10,38	10,46	21,8	21,4	21,6	7,58	7,66	20,7 20,5
$\sqrt{11}$	34,9	34,5	34,7	10,38	10,45	25,6	25,2	25,4	7,60	7,67	24,3 24,1
$\sqrt{19}$	45,7	45,5	45,6	10,42	10,46	33,2	33,0	33,1	7,57	7,62	31,6 31,5
$\sqrt{20}$	47,0	46,8	46,9	10,43	10,48	34,3	34,0	34,15	7,60	7,65	32,6 31,5
$\sqrt{24}$	51,3	51,1	51,2	10,42	10,45	37,4	37,2	37,3	7,60	7,64	35,6 35,5
			Mittel	10,40 ± 0,02	10,48 ± 0,02				7,57 ±0,03	7,65 ±0,02	

Jeder Durchmesser wurde visuell an 5—10 Stellen vermessen, die Abweichungen der einzelnen Messungen liegen innerhalb $^1/_{10}$ mm. Infolge der größeren Ringschärfe ist die Meßgenauigkeit etwa doppelt so groß wie in der früheren Mitteilung.

3. *Zusammenstellung der Wellenlängenbestimmungen.* Die Werte der Wellenlängen 1. aus Scheitelspannung und effektiver Spannung, 2. aus den Ringdurchmessern sind in der folgenden Tab. 4 zusammengestellt.

Es bedeuten A Ausschlag des Starke-Schröderschen Elektrometers, V_m effektive Spannung, V_S Scheitelspannung in kV, λ_m und λ_S die zugehörigen Wellenlängen in 10^{-10} cm.

Die Berechnung der Wellenlängen erfolgte nach der Gleichung

$$\lambda = \sqrt{\frac{149{,}55}{V}} \cdot \frac{10^{-8}}{\sqrt{1 + 9{,}836 \cdot 10^{-7}\, V}} \text{ cm}^{1}), \tag{4}$$

worin V die Spannung in Volt bedeutet.

1) Drückt man das relativistische Korrektionsglied statt in V in $\beta = \frac{v}{c}$ aus, so lautet Gl. (4)

$$\lambda = \sqrt{\frac{149{,}55}{V}} \cdot \frac{2\sqrt{1-\beta^2}}{1+\sqrt{1-\beta^2}} \text{ ÅE}.$$

belle 3

Beugungsmessungen

ausschläge in mm

250 ± 6			303 ± 8					350 ± 10				
D_m	D_i/Σ	D_m/Σ	D_a	D_i	D_m	D_i/Σ	D_m/Σ	D_a	D_i	D_m	D_i/Σ	D_m/Σ
12,63	7,15	7,30	12,2	11,7	11,95	6,76	6,92	11,9	11,4	11,65	6,58	6,75
14,55	7,16	7,28	14,2	13,7	13,95	6,85	6,97	13,9	13,4	13,65	6,70	6,82
20,5	7,18	7,26	19,9	19,4	19,65	6,85	6,97	19,4	19,0	19,2	6,74	6,80
24,1	7,23	7,27	23,2	22,8	23,0	6,88	6,94	22,8	22,4	22,6	6,75	6,82
31,5	7,21	7,25	30,1	29,9	30,0	6,87	6,90	29,6	29,4	29,5	6,74	6,78
31,5	7,23	7,26	31,1	30,8	30,95	6,88	6,93	30,4	30,1	30,25	6,74	6,78
35,5	7,23	7,26	33,9	33,6	33,75	6,87	6,90	33,5	33,2	33,35	6,77	6,82
	7,20 ±0,02	7,26 ±0,02				6,85 ±0,03	6,92 ±0,03				6,73 ±0,03	6,79 ±0,03

Die Wellenlängen λ_M und λ_i sind aus den Beugungsringen D_m und D_i berechnet gemäß

$$\lambda = \frac{a}{\Sigma}\,\frac{D}{2L}\,. \tag{3}$$

Die Gitterkonstante des Goldes ist $a = 4{,}065 \pm 0{,}004$ ÅE.

Der Abstand Folie–Film beträgt 650 ± 1 mm.

Die Fehler in der Bestimmung der Wellenlängen nehmen ab in der Reihenfolge λ_S, λ_m, λ_i und λ_M.

Man erkennt aus der Tabelle, daß die de Broglie sche Beziehung im Gebiet der Massenzunahme des Elektrons am besten für die Wellenlängen aus der Scheitelspannung und aus den inneren Ringdurchmessern erfüllt ist. So stimmen die Mittelwerte von λ_S und λ_i auf $\pm$ 0,8 Proz. überein. Die mittleren Wellenlängen λ_M und λ_m weisen größere und vielleicht systematische Abweichungen auf. Stets ist $\lambda_m > \lambda_M$. Der Grund dieser Abweichungen dürfte in der verschiedenen Definition der „mittleren" Wellenlängen, einmal aus dem Effektivwert der Spannung, zum andern aus der Schwärzungsmitte der Beugungsringe, zu erblicken sein. In dem ausgeblendeten Elektronenstrahl wird ja durch die Monochromatisierung mittels des Hilfsmagneten die Geschwindigkeitsverteilung stark geändert gegenüber der der Spannungscharakteristik entsprechenden Verteilung. Offenbar

Tabelle 4

Wellenlängen aus Spannung und Beugung

A in mm	V_m in kV	V_S in kV	λ_m	λ_S	λ_M	λ_t
40,0± 1	119,8±2,8	125,5± 3,6	3,32±0,02	3,25±0,05	3,277±0,008	3,252±0,008
170 ± 3	210 ±5,8	219 ± 6,5	2,42±0,04	2,36±0,045	2,392±0.010	2,372±0,009
250 ± 6	231 ±6,8	240 ± 7,0	2,29±0,035	2,24±0,040	2,270±0,008	2,251±0,008
303 ± 8	243 ±7,2	252 ± 7,5	2,23±0,040	2,17±0,040	2,164±0,011	2,142±0,011
350 ±10	253 ±7,2	261 ± 7,5	2,17±0,040	2,12±0,040	2,123±0,011	2,106±0,011

sind nur die schnellen Strahlkomponenten in den Beugungsaufnahmen wirksam.

Die Übereinstimmung beweist, daß die gebeugten Elektronen die Goldfolie ohne nachweisbare Geschwindigkeitsverluste durchstrahlt haben.

Wie hier aus Spannungsmessungen Elektronenwellenlängen bestimmt werden, kann man umgekehrt aus Beugungsaufnahmen Spannungen messen.[1]) Die Genauigkeit dieser Spannungsmessungen aus den Beugungsringen wird von keinem der anderen Spannungsmeßverfahren erreicht, selbst bei visueller Ausmessung der Beugungsringe. Sie kann durch Photometrierung der Ringe noch erhöht werden.

Anhang

In manchen Fällen wird es erwünscht sein, genaue Werte der de Broglieschen Wellenlängen nach Gl. (4) zur Verfügung zu haben. In der folgenden Tab. 5 sind daher für verschiedene Spannungen die dazugehörigen Wellenlängen berechnet. Zu den Spannungsangaben von 0,1—1000 Volt gehören die Wellenlängen in Spalte 2 mit den Faktoren 10^{-8} und 10^{-9}. Für Spannungen von 1—1000 kV sind die Wellenlängen in Spalte 4 zu benutzen. Die Spalte 3 läßt den Betrag R der relativistischen Korrektion ersehen. Der Rechnung liegen die folgenden Konstanten zugrunde: $h = 6{,}545 \cdot 10^{-27}$; $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$; $m = 9{,}00 \cdot 10^{-28}$; $c = 2{,}998 \cdot 10^{10}$.

1) R. Wierl, Ann. d. Phys. [5] 8. 537. 1931.

Tabelle 5

De Broglie-Wellenlängen der Elektronen[1])

V: 0,1 V: 10 V: 1000	$\lambda : 10^{-8}$ cm $\lambda : 10^{-9}$ cm vgl. Spalte 4	Korrektionsfaktor R	λ korrigiert für V: 1000 in 10^{-9} cm
1	38,67	0,9995	3,865
2	27,35	9990	2,732
3	22,33	9985	2,229
4	19,34	9981	1,930
5	17,29	9976	1,725
6	15,79	9971	1,574
7	14,62	9966	1,457
8	13,67	9961	1,362
9	12,89	9956	1,283
10	12,23	9951	1,217
12	11,16	9942	1,110
14	10,34	9932	1,027
16	9,668	9922	0,9594
18	9,115	9913	9035
20	8,647	9903	8563
30	7,061	9856	6959
40	6,115	9809	5998
50	5,469	9763	5339
60	4,993	9717	4851
70	4,622	9673	4471
80	4,324	9628	4163
90	4,076	9585	3907
100	3,867	9542	3690
120	3,531	9458	3339
140	3,268	9375	3064
160	3,057	9295	2842
180	2,882	9217	2657
200	2,735	9141	2500
250	2,446	8959	2191
300	2,233	8787	1962
350	2,067	8625	1783
400	1,934	8471	1638
450	1,823	8326	1518
500	1,729	8187	1416
600	1,579	7930	1252
700	1,462	7696	1125
800	1,367	7481	1023
900	1,289	7283	09388
1000	1,223	7100	08683

Zusammenfassung

A. Der Atomformfaktor für Gold wird mit Elektronen von 220 kV aus der Intensität der Beugungsringe bestimmt. Er

1) Berechnet von den Herren W. Dames u. R. v. Meibom.

steigt mit abnehmendem Streuwinkel stärker an als für Elektronen von 20—60 kV (Tab. 1 und Fig. 2).

B. Bei der Elektronenbeugung an Goldfolien treten mit gut monochromatisierten Elektronen bei längeren Belichtungszeiten innerhalb des Ringes (111) neue Ringe auf. Die geometrische Lage dieser Ringe kann durch gebrochene Ordnungszahlen $n = {}^1/_2, {}^1/_3, {}^1/_4$ eindeutig beschrieben werden (Tab. 2 und Fig. 4). Die Ringe mit $n = \frac{1}{2}$ wurden auch an Ag- und Pb-Folien gefunden, hingegen nicht an Al, was dafür spricht, daß das Auftreten der Ringe mit dem größeren Reflexionsvermögen der schwereren Atome zusammenhängt. Auf Erklärungsmöglichkeiten für das Entstehen der Ringe wird hingewiesen, doch kann keine dieser Möglichkeiten mit den Erfahrungen der Wellenoptik in Zusammenhang gebracht werden.

C. Zur Prüfung der de Broglieschen Beziehung für sehr schnelle Elektronen werden in Ergänzung einer früheren Mitteilung neue Messungen mit gesteigerter Genauigkeit im Bereich von 100—250 kV durchgeführt. Die Spannungsmessungen zerfallen in Messung der Scheitelspannung und der effektiven Spannung. Die Elektronenwellenlängen aus diesen Spannungen werden mit den Wellenlängen aus den inneren und mittleren Durchmessern der Beugungsringe verglichen (Tab. 4). Die Messungen aus der Scheitelspannung und aus den inneren Ringdurchmessern weisen untereinander die geringsten Abweichungen auf (Abweichung der Mittelwerte $\pm$ 0,8 Proz.). Es zeigt sich, daß das genaueste Verfahren zur Messung hoher Gleichspannungen in der Auswertung der Beugungsringe besteht.

Die Ausmessung der Ringdurchmesser erfolgt visuell; durch Photometrierung der Aufnahmen wäre eine weitere Steigerung der Genauigkeit möglich.

In einem Anhang wird eine Tabelle der de Broglieschen Wellenlängen und der zugehörigen Elektronengeschwindigkeiten in Volt mitgeteilt.

Zwei Fehler der früheren Mitteilung (Ann. d. Phys. [5] **9**. S. 458. 1931) werden auf S. 931 dieser Arbeit richtiggestellt.

Berlin-Reinickendorf, den 28. Mai 1931.

(Eingegangen 30. Mai 1931)

Über die Kolonnenionisation einzelner α-Strahlen

Von K. Diebner

(Mit 15 Figuren)

Einführung

Der Sättigungsverzug bei Ionisation durch α-Teilchen gegenüber derjenigen bei Röntgen- oder γ-Strahlen fand zuerst durch Langevin[1]) eine Erklärung. Er führte den verschiedenartigen Verlauf der Sättigungskurven auf natürliche Rekombination zurück, die wegen der gesteigerten räumlichen Ionendichte entlang der Bahn eines α-Teilchens nach dem Massenwirkungsgesetz eine größere Neutralisation bedingt.

Umfangreiche Messungen über die Abscheidung der von α-Strahlen gebildeten Ionen bei verschiedenen Feldstärken stellte Moulin[2]) an. Seine Experimente zeigen insbesondere die Abhängigkeit des Sättigungsgrades vom Winkel zwischen der Richtung des elektrischen Feldes und der Kolonnenachse.

Weitere Versuche über die Kolonnenionisation von Bragg und Kleemann[3]), Wheelock[4]) und Ogden[5]) haben eine Fülle von Beobachtungsmaterial geliefert, das Jaffé[6]) unter allgemeine Gesichtspunkte einordnete.

Er stellt zunächst für Abwesenheit eines elektrischen Feldes unter Berücksichtigung der bekannten Werte für die Diffusion und den Wiedervereinigungskoeffizienten Formeln für die räumliche und zeitliche Änderung der Ionendichte ein-

---

1) P. Langevin, Ann. de chim. et de phys. VII. **28**. S. 289. 1903.

2) M. M. Moulin, ebenda VIII. **21**. S. 550. 1910 und VIII. **22**. S. 26. 1911.

3) W. H. Bragg u. R. D. Kleemann, Phil. Mag. **11**. S. 466. 1906; R. D. Kleemann, ebenda **12**. S. 273. 1906.

4) F. E. Wheelock, Amer. Journ. of Science **30**. S. 233. 1910.

5) H. Ogden, Phil. Mag. **26**. S. 991. 1913.

6) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**. S. 303. 1913.

zelner Kolonnen auf, aus denen er Gleichungen für den Verlauf der Sättigungskurven bei beliebiger Orientierung der Kolonnen gegen das Feld berechnete.

Die Theorie gilt nur für einzelne Kolonnen, weil sie Vereinfachungen enthält, die mit einem gleichzeitigen Auftreten mehrerer Kolonnen nicht vereinbar sind. Es wird nämlich die allgemeine Wiedervereinigung nicht berücksichtigt, welche sich bemerkbar macht, sobald die Kolonnen durch Diffusion bis zur gegenseitigen Berührung sich verbreitert haben. Außerdem setzt die Theorie ein homogenes Feld (Div. $X = 0$), also kleine Ionendichten voraus und vernachlässigt die Diffusion der Ionen nach den Elektroden. Bei den bisherigen Versuchen konnten wegen der geringen Empfindlichkeit der Meßanordnung nur starke α-Strahlpräparate verwandt werden. Es war also schon im voraus nur bei sehr hohen Feldstärken Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erwarten, weil hier das Feld im ganzen Kondensator praktisch als gleichförmig angesehen werden kann und außerdem die Ionen aus der Kolonne an die Elektroden gezogen werden, ehe die allgemeine Rekombination sich bemerkbar macht.

Um zu prüfen, bei welchen Feldstärken die abgeleiteten Sättigungskurven die beobachteten in ihrer Abhängigkeit von den in Betracht kommenden Parametern quantitativ wiedergeben, bezieht sich Jaffé auf die Versuche von Moulin[1]) in Luft und Kohlensäure. Er findet Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Kurven bei Einstrahlungen unter 45 und 90° zur Feldrichtung von 30 Volt/cm an. Im longitudinalen Feld treten dagegen bedeutende Abweichungen zwischen Experiment und Theorie auf. Die α-Strahlen weisen nämlich einen mittleren Streuwinkel von 5° auf und die Theorie zeigt, daß gerade bei kleinen Einfallswinkeln die tranversale Komponente schon einen großen Einfluß hat. Eine Beimengung von Strahlen, die gegen das Feld eine merkliche Neigung haben, bewirkt, daß Sättigung zu früh eintritt. Die beobachteten Stromwerte steigen anfangs schnell und dann langsamer an, als es die Theorie verlangt und wie es bei kleiner Streuung zu erwarten ist.

1) M. M. Moulin, a. a. O.

Da auch die Versuche von Wheelock[1]) und Ogden[2]) bei Paralleleinstrahlung von den Moulinschen Messungen nicht viel abweichen, stellte Jaffé[3]) eigene Experimente bei verschiedener Ausblendung der Teilchen an, indem er den Verlauf der Sättigungskurven bei Parallelinzidenz unter 5°, 2,5° und 1,3° geometrischer Streuung untersucht. Berechnet Jaffé für die bei verschiedenen Potentialen gefundenen Stromwerte die Sättigungsströme, so ergeben sich die prozentualen Abweichungen um so geringer, je enger der Winkelbereich gewählt wird. Mit kleinerem Öffnungswinkel steigert sich zugleich die Schwierigkeit, experimentell Sättigung zu erreichen. Die Theorie konnte so auf indirekte Weise auch für Paralleleinstrahlung bestätigt werden.

Wird der Gasdruck gesteigert, so ist zu erwarten, daß die Besonderheiten der Kolonnenionisation immer besser hervortreten, weil die Kolonnen sich nicht so schnell bis zur gegenseitigen Berührung verbreitern. Die von Jaffé[4]) angestellten Experimente bestätigen diese Annahme und zeigen, daß schon bei niederen Potentialen die Richtungseffekte, das Charakteristikum der Kolonnenionisation, deutlich hervortreten.

Über die bisherigen Ergebnisse läßt sich zusammenfassend folgendes sagen: Bei hohen Feldstärken oder hohem Gasdruck konnte eine genügende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie festgestellt werden, weil die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kolonnen und damit die allgemeine Rekombination sich nicht bemerkbar machen. Der Verlauf der Sättigungskurven ist so, als ob nur einzelne Kolonnen vorhanden wären, falls die Intensität der Strahlung nicht zu groß ist. In der Tat zeigten schon Bragg und Kleemann, daß bei hinreichend schwacher Strahlung und großen Potentialdifferenzen der Sättigungsstrom unabhängig von der Stärke des Präparates wird. Eine direkte Bestätigung der Theorie durch Beobachtung einzelner α-Strahlen, so daß jede Kolonne ungestört durch eine andere abklingt, war bisher wegen der ge-

1) F. E. Wheelock, a. a. O.
2) H. Ogden, a. a. O.
3) G. Jaffé, Phys. Ztschr. **15**. S. 353. 1914.
4) G. Jaffé, Phys. Ztschr. **30**. S. 949. 1929.

ringen Empfindlichkeit der Meßanordnung nicht möglich. Die Vorgänge in den einzelnen Kolonnen konnten nur indirekt verfolgt werden.

Erst G. Hoffmann[1]) konnte die direkte Messung der Ionisation einzelner α-Partikel mit seinem für Ladungen hochempfindlichen Vakuumduantenelektrometer durchführen. Bei Benutzung dieses Instrumentes zur Untersuchung der Kolonnenionisation wird die gegenseitige Beeinflussung der Kolonnen untereinander — die Ursache der oben beschriebenen Abweichung zwischen Theorie und Experiment bei kleinen Feldstärken — ausgeschaltet.

Die bei der vorliegenden Arbeit benutzte Anordnung ist so gewählt, daß α-Strahlgeschwindigkeiten der Untersuchung zugänglich sind, für welche die Gültigkeit des Geigerschen Gesetzes: $K_x = K_0 (R - x)^{2/3}$ experimentell nachgewiesen werden konnte, wo R die Reichweite einer α-Partikel, K_x die längs der Reststrecke $R - x$ erzeugten Ionenpaare und K_0 eine Konstante darstellen. Die stündlich beobachtete Teilchenzahl wurde wegen der Trägheit des Instrumentes durchschnittlich auf 26 beschränkt. Beim Eintritt jedes einzelnen α-Teilchens in die Ionisationskammer zeigt das System des Elektrometers einen Ausschlag, der auf einer Trommel photographisch registriert wurde und dessen Größe von der Zahl der erzeugten Ionen und der Empfindlichkeit des Elektrometers abhängt.

Um den Fehler, der durch die statistische Schwankung der Ionenmengen des einzelnen α-Teilchens hervorgerufen wird, möglichst klein zu machen, ist es nötig, die Messungen über eine große Zahl von Einzelereignissen zu erstrecken. Für jeden Meßpunkt wurden daher etwa 500 α-Stöße beobachtet und ausgewertet, so daß für eine Sättigungskurve Dauerregistrierungen von mehreren Wochen angestellt werden mußten, die sich in Anbetracht der außerordentlich großen Konstanz des Duantenelektrometers ohne jegliche Bedenken ermöglichen ließen.

Im vorliegenden handelt es sich darum, die Ionisation einzelner Kolonnen unter gut definierten Winkelbedingungen, vor allem bei Paralleleinstrahlung in Luft und Kohlendioxyd

1) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **42**. S. 1196. 1913; **53**. S. 665. 1917.

bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck systematisch zu untersuchen. Die Resultate stellen eine exakte Bestätigung der Theorie dar.

I. Experimentelle Anordnung

A. Apparatur

Die prinzipielle Versuchsanordnung bei Verwendung des Duantenelektrometers wurde von G. Hoffmann[1]) beschrieben. Es sei daher nur die für die Untersuchungen besonders angefertigte Ionisationskammer angegeben.

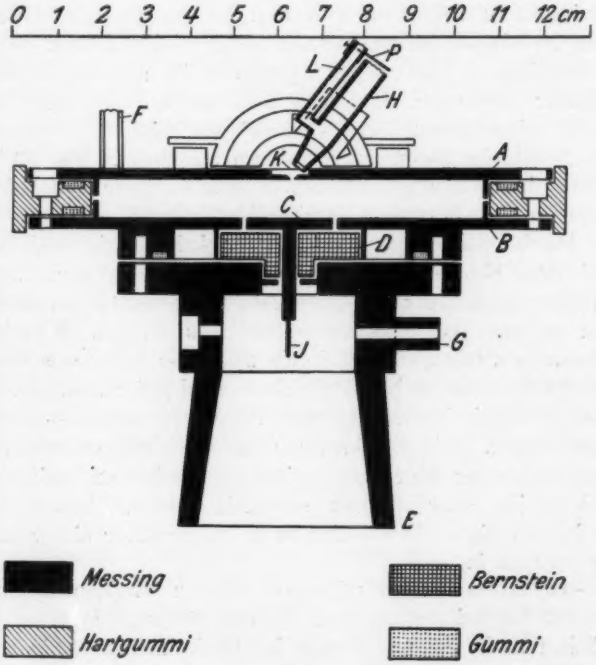


Fig. 1

Fig. 1 zeigt die Ionisationskammer, einen Plattenkondensator, im Querschnitt. Die beiden Messingplatten A und B

1) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 80. S. 779. 1926.

werden durch einen Hartgummiring im Abstand von 0,88 cm zusammengehalten. Die Auffangelektrode *C* ist mit einem geerdeten Schutzring gleicher Dicke umgeben, von dem sie durch einen Zwischenraum von 0,04 cm getrennt ist. Die Abdichtung der Kammer geschah durch Gummiringe. In der oberen Kondensatorplatte befindet sich eine Öffnung, die nach dem Inneren der Kammer abgeschrägt ist und deren kleinster Durchmesser 0,08 cm beträgt. Sie dient dem Eintritt der zu untersuchenden α-Strahlen in die Ionisationskammer und konnte durch eine dünne Folie *K* verschlossen werden. Der Messingstift *J* führt durch das evakuierte Zwischenstück *E*, einen Messingschliff, zum Elektrometer und verbindet so die Auffangelektrode mit dem System. Ein anfangs größerer feldfreier Raum bei *D* erwies sich als Störungsquelle und wurde daher durch Bernstein auf ein Minimum reduziert. Alle Isolatoren waren gut metallisch abgedeckt. Das Füllgas konnte durch den Rohransatz *F* die Kammer dauernd in einem langsamen Strome durchspülen.

Da bei den Messungen der Winkel zwischen Einfallsstrahl und Feldrichtung sorgfältig definiert sein muß, wurde das Hauptaugenmerk auf eine gute Ausblendung der α-Teilchen gelegt. Das Strahlenbündel eines starken Poloniumpräparates wurde zunächst durch zwei Blenden von 0,005 cm Lochdurchmesser und 0,67 cm Abstand definiert, so daß der nach geometrischen Daten berechnete Streuwinkel $\pm$ 26 Minuten betrug. Die Kupferbleche mit einer Dicke von 0,02 cm waren mit einer feinen Stahlspitze durchbohrt und mikroskopisch auf ihre Brauchbarkeit untersucht worden. Die α-Strahlen durchliefen bis zu ihrem Eintritt in die Kammer eine Strecke von 0,95 cm in Luft.

Kontrollmessungen mit einer zweiten Blendenanordnung zeigten, daß bei der ersteren die vom Metallrand gebremsten Teilchen in die Größenordnung der durch die Blende hindurchgehenden fallen und so durch zu große Randstreuung die Meßresultate im Sinn einer zu schnellen Sättigung — vor allem bei Paralleleinstrahlung — verfälscht wurden.

Fig. 1 zeigt oberhalb der Kondensatorplatte *A* die für die zweite Meßreihe verwendete α-Strahlenkanone *H*. Ein unten zugespitztes Rohr von 4 cm Länge und 0,3 cm lichter Weite

war beiderseitig verlötet und mit flachen Bohrungen von 0,045 cm Durchmesser versehen. Die obere Öffnung wurde durch eine dünne Goldfolie verschlossen. Der Präparathalter P war verschiebbar an einem Ansatz L befestigt, welcher der Zuleitung eines gut regulierten Stromes von Wasserstoff diente. Da die Reichweite der α-Strahlen für Polonium in Wasserstoff ungefähr 18 cm beträgt, ist die Restreichweite für die Untersuchungen gerade geeignet und ein Evakuieren der Kanone erweist sich als unnötig. Um beide Meßreihen vergleichen zu können, durfte das Luftäquivalent im Vergleich zur ersten Blendenanordnung nicht verändert werden, ebenso blieb der geometrische Streuwinkel mit $\pm$ 34 Minuten in derselben Größenordnung. Die Konstruktion erlaubte mit Hilfe einer Kordelschraube und Gradeinteilung den Einfallswinkel zu variieren. Das ganze System wurde optisch zentriert.

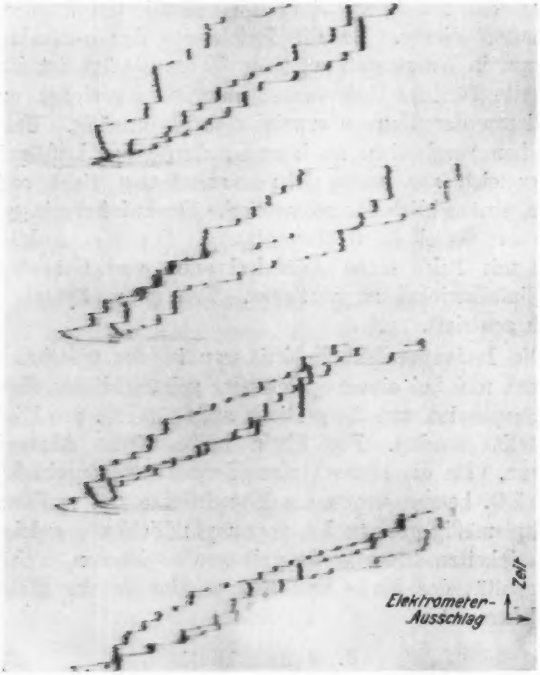
Die Ladungsempfindlichkeit war in der üblichen Weise bestimmt und bei einem System der gebräuchlichen Form mit einer Suspension von 2,5 μ Dicke auf 6000 EQ. pro Millimeter eingestellt worden. Die Skala hatte einen Abstand von 2 Metern. Da die abgeschiedene Ionenmenge durchschnittlich 30000 EQ. betrug, waren die Einzeleffekte gut meßbar. Die verhältnismäßig geringe Ladungsempfindlichkeit, welche ohne Schwierigkeiten hätte verdoppelt werden können, wahrte die Homogenität der Skala und lieferte eine rasche Einstellung des Elektrometers.

B. Meßmethodik

Die stoßartigen Ausschläge, welche die einzelnen α-Teilchen beim Eintritt in die Ionisationskammer erzeugen, sind auf dem Registrierblatt in Fig. 2 zu sehen.

Neben der großen Anzahl gleich langer Stoßgrößen sind ungleichmäßige Ausschläge zu erkennen, die auf den natürlichen Verseuchungseffekt zurückzuführen sind. Die verhältnismäßig geringe Einstelldauer des Elektrometersystems läßt von einem geschulten Auge noch Ausschläge trennen, die durch α-Teilchen verursacht sind, welche in kurzen Zeitabständen aufeinanderfolgen, so daß fast alle in die Kammer eintretenden α-Teilchen der Beobachtung zugänglich waren.

Wenn innerhalb der Einstelldauer des Elektrometers mehrere Teilchen auftreten, ist es leicht, diese wegen ihrer viel größeren Ionenmengen von der Auswertung auszuschließen.

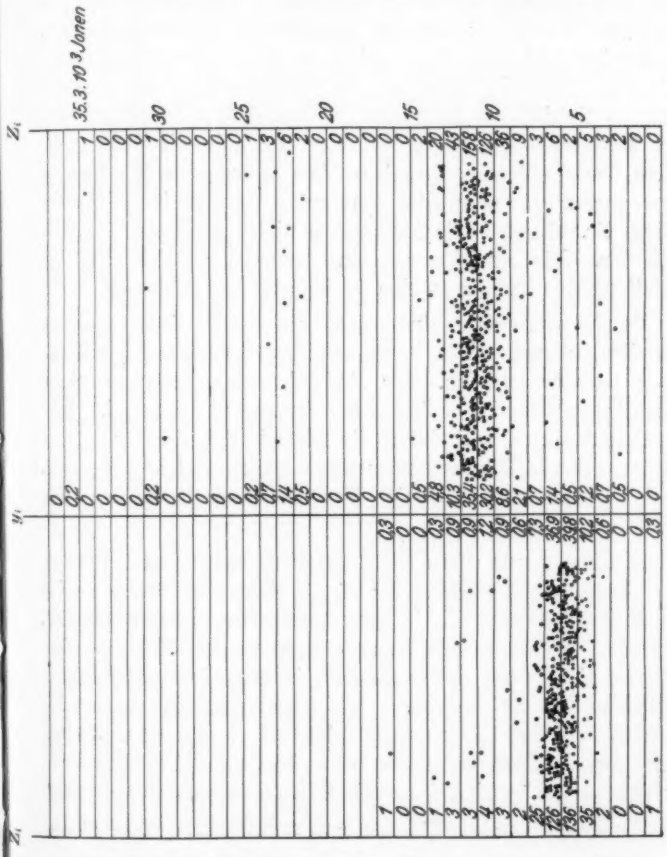


Reg.-Nr. 178. Verkleinerung 3 : 1

Fig. 2

Der gleichmäßige Gang des Elektrometers rührt von der β- und γ-Strahlung der Umgebung her und hat eine homogene Volumionisation und damit eine stetige Aufladung des Elektrometers zur Folge. Wegen des kleinen Volumens sind die erzeugten Ionenmengen — Neigung der Kurve — gering, so daß die stoßartigen Ausschläge nicht beeinflußt werden, wie es etwa bei Messungen der Fall ist, wo die Aufladungen über längere Zeit addiert werden. Das System wurde mittels

eines Uhrkontaktes halbstündlich geerdet und so zur Ausgangsstellung zurückgeführt. Auf diese Weise ergeben sich die in der Figur ersichtlichen einzelnen Kurvenzüge.



Reg.-Nr. 189: 17823 ± 130 EQ. Reg.-Nr. 179 + 180: 33480 ± 145 EQ.
$\varphi = 5°$ (CO_2); 0,12 Volt/cm $\varphi = 5°$ (CO_2); 138 Volt/cm

Fig. 3

Die Größe der Ausschläge wurde mit einem von Ziegert[1]) beschriebenen Apparat ausgemessen, der jede Subjektivität weitgehend ausschaltet. Die Auswertung zweier Registrierblätter für Messungen in Kohlensäure bei einer Einstrahlung unter 5° zur Feldrichtung zeigt Fig. 3.

1) H. Ziegert, Ztschr. f. Phys. **46**. S. 668. 1928.

Die beiden Blätter sind einer Meßreihe mit der zweiten Blendenanordnung entnommen und umfassen eine Registrierdauer von 13 und 16 Stunden. Jedes von ihnen entspricht einer Registrierung bei einer bestimmten Feldstärke und ergibt einen Punkt der später angeführten Sättigungskurven. Die Punkte auf dem Blatt stellen je einen Elektrometerausschlag dar und ihr Abstand vor dem Strich am unteren Rand — Nullinie — ist gleich der zehnfachen Stoßgröße auf dem Registrierblatt. Man erkennt deutlich die Häufungsstellen der Stoßgrößen und ihre Verschiebung nach größeren Ionenmengen bei wachsender Spannung. Das zweite Maximum in Reg. Nr. 180 stellt die Auswertung nicht aufgelöster Doppelstöße dar. Die Methode gibt einen guten Überblick über die Verteilung der Teilchenzahlen in einzelne Ionenklassen.

Da die α-Teilchen eine Menge von gleichartigen Objekten darstellen, können sie in bezug auf ihre Ionenmengen zahlenmäßig geordnet werden. Sie sind also als Exemplare eines Kollektivgegenstandes aufzufassen, deren Anzahl m sei. Das ordnende Merkmal soll durch die veränderliche Zahl x — das Argument des Kollektivgegenstandes — gekennzeichnet werden. Da das Argument eine stetige Variable vorstellt, ist auch der Kollektivgegenstand stetig.

Die Argumente der Urliste der Verteilung (Fig. 3) werden in gleichgroße Intervalle $(X_i; X_{i+1})$ eingeteilt, deren Breite 0,5 cm beträgt und die je eine Ionenmenge von 3000 EQ. umfassen. Die Intervalle müssen groß genug sein, um den relativen Fehler der Besetzungszahl in den einzelnen Klassen möglichst klein zu machen.[1]) Die Argumente X_i, welche die Intervalle voneinander trennen, heißen Wechselpunkte. Jedem Wertintervall (Ionenklasse) sind die absoluten Häufigkeiten Z_i der ihm angehörenden Exemplare zugeordnet. Wählt man als Argumente die Intervallmitten $x_i = \frac{X_i + X_{i+1}}{2}$, ordnet diesen die relativen Häufigkeiten $y_i = \frac{Z_i}{m}$ der Teilchen in Prozenten der Gesamtzahl einer Meßreihe zu, so ergibt sich unter Abzug des Resteffektes für Reg.-Nr. 189 folgende Verteilungstafel:

1) H. Pose, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 6. 1930.

Tabelle 1

Reg.-Nr. 189

x_i	4,5	5,5	6,5	7,5	8,5	9,5	$10{,}5 \cdot 3 \cdot 10^3$ EQ.
y_i	8,9	38,3	35,4	5,8	0	0	0,2

Werden die Argumente in der natürlichen Reihenfolge ihrer Ionenmengen auf der Abszissenachse abgetragen und die zugehörigen Lote von der Länge y_i errichtet, so entsteht als Verteilungsbild die treppenförmige Verteilungskurve in Fig. 4.

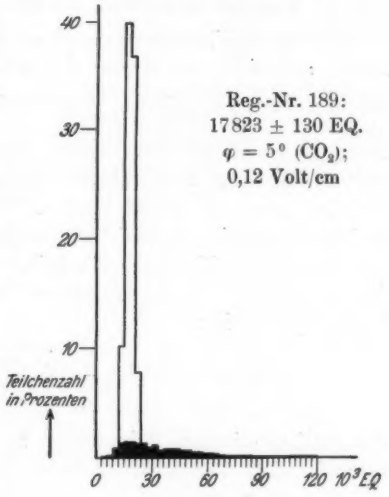


Fig. 4

Da mit dem Meßapparat sowohl die zu untersuchenden α-Teilchen als auch der Verseuchungseffekt ausgewertet werden, muß man Registrierungen ohne Präparat aufnehmen, um beide Effekte trennen zu können. Der schwarz ausgefüllte Teil in Fig. 4 stellt die ebenso gewonnene prozentuale Statistik über den Resteffekt, also die Verseuchungsteilchen dar, deren Zahl 3,9 pro Stunde betrug, während die Gesamtzahl der Teilchen sich auf 26 pro Stunde belief. Der mittlere relative Fehler[1]) für die zu untersuchenden Partikel ist bei diesem Verhältnis durchschnittlich 0,055. Mit zunehmender Zeit ging der Verseuchungseffekt zurück, was sich zwanglos durch die Annahme erklären läßt, daß vorzugsweise das Metall die Verunreinigungen enthält. Der Resteffekt umfaßt einen Bereich von $3 \cdot 10^3$—$110 \cdot 10^3$ EQ. Die großen Ionenmengen werden verständlich, wenn man bedenkt, daß für ein von der Wand der

1) H. Pose, Ztschr. f. Phys. 67. S. 194. 1931.

Kammer ausgehendes α-Teilchen alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind. In den folgenden Verteilungskurven wird nur die Differenz beider Effekte wiedergegeben, sie stellen also die statistische Verteilung nur über die zu untersuchenden α-Strahlen dar.

II. Ein methodisches Rechnungsverfahren[1]) für die Ermittlung des Argumentdurchschnitts und der Dispersion aus den Verteilungstafeln

Würde die Verteilungstafel ein sehr hohes Maß von Symmetrie aufweisen, so könnte der mathematischen Betrachtung das von Gauss abgeleitete Exponentialgesetz $\varphi(x) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}$, wo $\varphi(x)$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß eine Messung um den Betrag x vom wahren Wert abweicht, als Verteilungsfunktion zugrunde gelegt werden. Wegen der Asymmetrie ist es jedoch vorteilhafter, die Summenfunktion $S(X)$, das Integral der Werte der Verteilungsfunktion $V(X)$ vom Anfangspunkt des möglichen Argumentgebietes bis zu einem beliebigen Wechselpunkt X_i:

$$S(X_i) = \int_{-\infty}^{X_i} V(x)\, dx$$

der mathematischen Behandlung zu unterziehen mit der Festsetzung, daß für außermögliche Argumentwerte $z = 0$ und $y = 0$ werden.

$S(X_i)$ stellt die relative Häufigkeit solcher Exemplare dar, deren Argumente unter X_i liegen, während die Anzahl der Exemplare, die in einer Kollektivreihe vom Umfang m in demselben Bereich zu erwarten sind, $m\,S(X_i)$ beträgt. Vom Anfangspunkt des möglichen Gebietes bis zum Ende desselben wächst $S(X)$ stetig und erreicht hier den größten Wert 1, den es beständig beibehält, da für außermögliche Argumente $V(X) = 0$ ist. Es ist also

$$\int_{-\infty}^{\infty} V(x)\, dx = 1.$$

---

1) E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung S. 396. 1924. Teubner.

Durch die Vermittlung der Summenfunktion lassen sich dann beliebige Verteilungen aus der von Bruns[1]) entwickelten Normalform der Φ-Reihe mathematisch behandeln, da $S(X)$ zur Darstellung der Kollektivreihe ebenso geeignet ist wie $V(X)$. Für $S(X)$ gilt die Beziehung:

$$2S(X) - 1 = \Phi(V) + D_3 \frac{\Phi(V)_3}{2^2} + D_4 \frac{\Phi(V)_4}{2^3} + D_5 \frac{\Phi(V)_5}{2^4} + \cdots,$$

wo

$$D_3 = -\frac{2h^3\mu_3{}^3}{3}, \quad D_4 = \frac{h^4\mu_4{}^4}{3} - \frac{1}{4}, \quad D_5 = -\frac{2h^5\mu_5{}^5}{15} - \frac{2h^3\mu_3{}^3}{3}$$

auf Grund der Verteilungstafel berechnet werden können, während die Werte für $\Phi(V)$, $\frac{\Phi(V)_3}{2^2}$, $\frac{\Phi(V)_4}{2^3}$ .. bis zur Ordnung 6 Tabellen von Bruns[1]) oder auch dem Anhang des Lehrbuches von Czuber zu entnehmen sind.

Für die Bestimmung des Koeffizienten D der Φ-Reihe ist die Kenntnis des Durchschnitts A der Argumentwerte und der $\mu_p{}^p$ von $p = 2$ an erforderlich, wo μ_2 den Mittelwert der Fehlerquadrante darstellt und das Präzisionsmaß h bestimmt. μ_2 entspricht also dem mittleren Fehler in der Fehlertheorie und wird als Dispersion oder mittlere Schwankung bezeichnet.

Als praktische Formeln für A und μ ergeben sich:

(1) $$A = \frac{\sum x_i Z_i}{m}$$

und

(2) $$\mu_p{}^p = \frac{\sum^n (x_i - A)^p Z_i}{m}.$$

Da der Argumentdurchschnitt meistens in das Innere eines Intervalles fällt, ergeben sich für $(x_i - A)$ Brüche, die wegen der Multiplikationen und Potenzierungen unbequeme Rechnungen erfordern. Leichter läßt sich die Auswertung durchführen, wenn man für A einen in der Tafel angeführten Argumentwert x_k nimmt, der mit a bezeichnet werden möge, und am Schluß den Übergang von a zu A vollzieht. Dadurch

---

1) H. Bruns, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kollektivlehre. Leipzig 1906.

werden sämtliche $(x_i - a)$ Vielfache der Intervallgröße δ. δ ist im vorliegenden gleich 1 zu setzen. Sind die äquidistanten Argumentwerte der Tafel: $x_1; x_2; \ldots x_k \ldots x_n$, so wird

$$x_{k-v} - a = -v, \quad x_{k+v} - a = v.$$

Setze ich a in (2) für A ein, so ergeben sich Werte η_p^p

$$\eta_p^p = \frac{\sum_1^n (x_i - a)^p Z_i}{m}. \tag{3}$$

Zerlegt man die Verteilungstafel in zwei Teile, so ergibt sich für ungerades p:

$$\sum_1^n (x_i - a)^p Z_i = -\sum_{v=1}^{k-1} v^p Z_{k-v} + \sum_{v=n-k}^{1} v^p Z_{k+v}, \tag{4}$$

für gerades p:

$$\sum_1^n (x_i - a)^p Z_i = \sum_{v=1}^{k-1} v^p Z_{k-v} + \sum_{v=n-k}^{1} v^p Z_{k+v}, \tag{5}$$

wo

$$\sum_{v=1}^{k-1} v^p Z_{k-v} = 1^p Z_{k-1} + 2^p Z_{k-2} + \ldots + (k-1)^p Z_1 \tag{6}$$

und

$$\sum_{v=n-k}^{1} v^p Z_{k+v} = (n-k)^p Z_n + (n-k-1)^p Z_{n-1} + \ldots + 1^p Z_{k+1}. \tag{7}$$

Die Summen (6) und (7) lassen sich durch ein mechanisches Verfahren berechnen.

Es sei:

$$s_1^{(0)} = Z_1; \quad s_2^{(0)} = Z_2; \quad \ldots s_{k-2}^{(0)} = Z_{k-2}$$

und

$$S_0^- = Z_1 + Z_2 + \ldots + Z_{k-1}, \tag{8}$$

ferner

$$s_1^{(1)} = Z_1; \quad s_2^{(1)} = s_1^{(1)} + Z_2; \quad \ldots s_{k-2}^{(1)} = s_{k-3} + Z_{k-2}$$

und

$$S_1^- = (k-2)Z_1 + (k-3)Z_2 + \ldots Z_{k-2}, \tag{9}$$

ebenso:

$$s_1^{(2)} = Z_1; \quad s_2^{(2)} = s_1^{(2)} + s_2^{(1)}; \quad \ldots s_{k-3}^{(2)} = s_{k-4}^{(2)} + s_{k-3}^{(1)}$$

und

$$(10)\quad S_2^- = \frac{(k-2)(k-3)}{2} Z_1 + \frac{(k-3)(k-4)}{2} Z_2 + \ldots + Z_{k-3}.$$

Bildet man entsprechend durch sukzessives Addieren S_3^- und S_4^-, ebenso vom unteren Ende der Tafel gegen x_k die Partialsummen: S_0^+, S_1^+, $\cdots$ so ergibt sich unter Berücksichtigung der Abkürzungen:

$$(11)\quad \text{und} \quad \begin{aligned} S_i^+ + S_i^- &= \Sigma_i \\ S_i^+ - S_i^- &= \Delta_i; \end{aligned}$$

für (3):

$$(12)\quad \begin{cases} m = \Sigma_0 + Z_k, \\ m\,\eta_1 = \Delta_1 + \Delta_0, \\ m\,\eta_2^2 = 2\,\Sigma_2 + 3\,\Sigma_1 + \Sigma_0. \end{cases}$$

Beim Übergang zum Argumentdurchschnitt A wird

$$A = a + \eta_1$$

und die μ_p^p ergeben sich zu:

$$(13)\quad \begin{cases} \mu_p^p = \eta_p^p - \binom{p}{1}\eta_{p-1}^{p-1}\eta_1 + \binom{p}{2}\eta_{p-2}^{p-2}\eta_1^2 - \cdots \\ \qquad + (-1)^{p-1}(p-1)\eta_1^p. \end{cases}$$

Für $p = 1, 2, 3\cdots$ werden also

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 0 \\ \mu_2{}^2 &= \eta_2{}^2 - \eta_1{}^1 \\ \mu_3{}^3 &= \eta_3{}^3 - 3\eta_2{}^2\eta_1 + 2\eta_1{}^3 \end{aligned}$$

usf.

Da die relativen Häufigkeiten der Verteilungstafeln kleine Zahlenwerte ergeben, wurde die Summenrechnung in einem Zuge durchgeführt, so daß für a nicht der mittelste, sondern der letzte Argumentwert zu nehmen ist. Es existieren nur die Totalsummen S_i^-. Mit (11) wird demnach: $\Sigma_i = S_i^-$ und $\Delta_i = -S_i^-$.

Aus dem folgenden Beispiel ist ersichtlich, wie sich die Totalsummen S_i^- durch sukzessives Addieren ergeben.

Tabelle 2
Reg.-Nr. 89

x_i $3 \cdot 10^8$ EQ.	y_i in Prozenten	s_i^1	s_i^2
4,5	8,9	8,9	8,9
5,5	38,3	47,2	56,1
6,5	35,4	82,6	138,7
7,5	5,8	88,4	227,1
8,5	0	88,4	430,8
9,5	0	315,5	
10,5	0,2		
	88,6		

$$m = 88{,}4 + 0{,}2 = 88{,}6 \qquad \eta_1 = -\frac{403{,}9}{88{,}6} = -4{,}559$$

$$S_0^- = 88{,}4 \qquad \eta_1^2 = 20{,}784$$

$$S_1^- = 315{,}5 \qquad \eta_2^2 = \frac{1896{,}5}{88{,}6} = 21{,}405.$$

$$S_2^- = 430{,}8$$

$$A = 10{,}5 - 4{,}559 = 5{,}941 \cdot 3 \cdot 10^3 \text{ EQ.}$$

$$= \underline{17823 \text{ EQ.}}$$

$$\mu_2^2 = 0{,}621$$

$$\mu_2 = \underline{0{,}788.}$$

Der mittlere Fehler μ_x des arithmetischen Mittels aus dem mittleren Fehler μ_2 einer Beobachtung berechnet, ergibt sich zu

$$\mu_x = \frac{0{,}788}{\pm 342} = \pm 0{,}0426 \cdot 3 \cdot 10^3 = \pm 130 \text{ EQ.}$$

Der wahre Wert A liegt also innerhalb der hierdurch bestimmten Grenzen:

$$\underline{A = 17823 \pm 130 \text{ EQ.}}$$

III. Zur Theorie der Ionisation einzelner Kolonnen[1])

In einem Gase verhalten sich die Ionen wie artfremde Molekeln und zeigen daher die Erscheinung der Diffusion. Man kann dem Ionengas einen Partialdruck zuschreiben und auf die Ionen die Grundgleichungen der Diffusion übertragen. Wird

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 42. S. 303. 1913.

die Geschwindigkeit beider Ionenarten als gleich vorausgesetzt, und sind sie in gleicher Zahl vorhanden, so gilt im feldfreien Raum bei Berücksichtigung der Wiedervereinigung für die zeitliche Änderung der Konzentration:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right) - \alpha n^2.$$

D ist der mittlere Diffusionskoeffizient und n die Dichte beider Ionenarten.

Wird die Achse der Kolonnen als Achse eines Zylinderkoordinatsystems gewählt, wo r den mittleren Abstand aller Ionen von der Achse darstellt, so besteht die Beziehung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial n}{\partial r}\right) - \alpha n^2. \tag{1}$$

Jaffé macht die Annahme, daß die Form der Verteilungskurve der Ionen unabhängig von der Wiedervereinigung ist und erhält bei Vernachlässigung des Rekombinationskoeffizienten als partikuläres Integral für (1) die Ionendichte zur Zeit t:

$$n' = \frac{N}{\pi(4Dt + b^2)}\, e^{-\frac{r^2}{4Dt + b^2}}, \tag{2}$$

wo N die Gesamtzahl der erzeugten Ionenpaare einer Kolonne zu jeder Zeit t darstellt und von α abhängig, wogegen r zu jeder Zeit t unabhängig von α ist, b bedeutet einen für das Gas charakteristischen Parameter, den Kolonnenparameter.

Bei der weiteren Durchführung der Rechnung wurde nur 1 cm einer Kolonne der Betrachtung unterzogen, so daß N die lineare Ionendichte zur Zeit t und N_0 diejenige zur Zeit $t = 0$ darstellt.

Wird (2) in (1) eingesetzt, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Wiedervereinigung als Integral die Gesamtzahl der pro Zentimeter vorhandenen Ionenpaare:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \lg\left(\frac{4Dt + b^2}{b^2}\right)}. \tag{3}$$

Dieselbe Beziehung gilt für die Vorgänge im elektrischen Felde bei Parallelinzidenz, da die Bewegung der Ionen im Felde auf die Wiedervereinigung keinen Einfluß hat.

Die unter Wirkung des elektrischen Feldes zur Trennung der Ionen verschiedenen Vorzeichens in der Kolonnenrichtung erforderliche Zeit ist:

$$T = \frac{d}{2\,u\,X}, \tag{4}$$

wo d die Länge einer Kolonne, u die Geschwindigkeit, die für beide Ionenarten gleich angenommen wurde und X die Feldstärke darstellen.

Im Zeitelement dt werden $2\,u\,x\,N(t)\cdot dt$ Ionen der Kolonne entrissen. Es ergibt sich demnach die Zahl der zur Zeit t unter dem Einfluß der Diffusion und des elektrischen Feldes der Wiedervereinigung entronnenen Ionen zu:

$$n = 2\,u\,X\,N_0 \int_0^T \frac{dt}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \lg \frac{4\,D\,t + b^2}{b^2}}.$$

Der Prozentsatz $n/N_0 d$ der abgeschiedenen Ionenmenge n zur Gesamtzahl der ursprünglich vorhandenen Ionen $N_0 d$ in Abhängigkeit von X ergibt die Formel für die Sättigungskurve bei Paralleleinstrahlung:

$$Y_1(X) = \frac{n}{N_0 d} = \frac{u}{2D} X \frac{b^2}{d} y_1 e^{-y_1} (\mathrm{li}\, e^{y_2} - \mathrm{li}\, e^{y_1}). \tag{5}$$

Dabei bedeuten:

$$\mathrm{li}\, e^x = \int_\infty^{-x} \frac{e^{-u}}{u}\, du$$

den Integrallogarithmus und

$$y_1 = \frac{8\pi D}{\alpha N_0}, \qquad y_2 = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} + \lg \frac{4\,D\,T + b^2}{b^2}.$$

Für die Verwendung der Tabellen von Jahnke und Emde[1]) ist die Definition

$$\mathrm{li}\, e^x = \int_\infty^{-x} \frac{e^{-u}}{u}\, du = Ei\, x$$

erforderlich.

---

1) E. Jahnke u. F. Emde, Funktionstafeln S. 19. 1909. Teubner.

Hier, wie im folgenden wurde die Voraussetzung $\operatorname{div} X = 0$ gemacht. Es sollen sich also nirgends freie Raumladungen ausbilden, was bei den folgenden Versuchen zutrifft, so daß in dieser Beziehung die Resultate als Präzisionsmengen gewertet werden können.

Die Rechnung läßt sich etwas übersichtlicher gestalten, wenn man den dimensionslosen Parameter[1])

$$p = \frac{8\pi D}{\alpha N_0} \quad \text{und} \quad Z = \frac{2 d D}{u b^2 X}$$

als Variable einführt. Damit wird:

$$Y_1(X) = \frac{p e^{-p}}{Z}\left(\operatorname{li} e^{p + \lg(1+Z)} - \operatorname{li} e^{p}\right). \tag{6}$$

Legt man Wert auf große Genauigkeit, so sind die Tabellen wegen der nicht zu vermeidenden Extrapolationen wenig geeignet, da sich besonders bei kleinen Feldstärken eine wesentliche Ungenauigkeit nicht umgehen läßt.

Man muß daher für Werte des Argumentes x in den Grenzen $0 < x < 17$ folgende Potenzreihe benutzen:

$$Ei\, x = C + \frac{1}{4}\lg x^4 + x + \frac{1}{2}\,\frac{x^2}{2!} + \frac{1}{3}\,\frac{x^3}{3!} + \ldots = \operatorname{li} e^x$$

wo $C = 0{,}5772$ die Eulersche Konstante darstellt.

Da die Reihe schlecht konvergiert, ist allerdings eine Berücksichtigung von ungefähr 20 Gliedern erforderlich.

Für $x > 17$ gilt die Potenzreihe:

$$Ei\, x = \frac{e^x}{x}\left(1 + \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} + \ldots\right).$$

Durch ähnliche Betrachtungen ergibt sich als untere Grenze der Prozentsatz der abgeschiedenen Ionenmenge, wenn die Kolonnen einen beliebigen Winkel φ mit der Richtung des elektrischen Feldes bilden, zu

$$Y_2(X) \geqq \frac{1}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D}\sqrt{\frac{\pi}{z'}}\, S(z')} = \frac{n}{N_0 D} \tag{7}$$

wo

$$z' = \frac{b^2 u^2 X^2 \sin^2\varphi}{2 D^2}.$$

1) G. Jaffé, Phys. Ztschr. **30**. S. 852. 1929.

Die Werte für $S(z')$ lassen sich wieder aus den Tabellen von Jahnke und Emde[1]) entnehmen, wo die Auswertungen der Hankelschen Zylinderfunktionen bei rein imaginärem Argument zu finden sind. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß:

$$S(z')\sqrt{\frac{\pi}{z'}}\,e^{-\frac{z'}{2}} = \frac{i\pi}{2}H_0^{(1)}\left(\frac{iz'}{2}\right)$$

wo

$$S(z') = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} e^{-s}\left[s\left(1+\frac{s}{z'}\right)\right]^{-\frac{s}{2}}ds$$

eine aus der Theorie der Besselfunktionen bekannte Funktion ist. Wenn die Zahl

$$s = \frac{2u^2X^2\sin^2\varphi\,t^2}{4Dt+b^2}$$

größer als 6 ist, ergibt sich als obere Grenze

$$Y_3(X) \leqq \frac{\tau}{T} + \frac{T-\tau}{T}\cdot\frac{n}{N_0 d} \tag{8}$$

wo τ den aus $s=6$ berechneten Wert t darstellt.

Die Bedeutung der H-Funktionen für die Anwendung liegt darin, daß sie allein unter den Zylinderfunktionen für unendliches komplexes Argument verschwinden. Für reelles Argument haben die Hankelschen Funktionen komplexe Werte, dagegen wird: $i^{p+1}H_p^{(1)}(ix)$ reell für positives x.

Für $\frac{z'}{2} = x < 0{,}1$, also bei niedrigen Spannungen, können die Tabellen allerdings nicht mehr benutzt werden, da $\frac{i\pi}{2}H_0^{(1)}(ix)$ sich asymptotisch $+\infty$ nähert und man muß $\frac{i\pi}{2}H_0^{(1)}(ix)$ umformen.

Es ist[2]):

$$\frac{i\pi}{2}H_0^{(1)}(ix) = J_0(ix)\lg\frac{2}{\gamma x} + 4\left[\frac{i^{-2}J_2(ix)}{2} + \frac{i^{-4}J_4(ix)}{4} + \ldots\right].$$

1) E. Jahnke u. F. Emde, a. a. O. 135.
2) E. Jahnke u. F. Emde, a. a. O. 95.

Für $x < 0{,}1$ kann der Klammerausdruck vernachlässigt werden, da eine Abweichung erst in der vierten Dezimalen auftritt und eine Berücksichtigung dieser Stelle die Meßgenauigkeit überschreiten würde.

Für $x < 0{,}1$ gilt demnach:

$$\frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(ix) \approx J_0(ix) \lg \frac{2}{\gamma x}$$

wo

$$J_0(ix) = 1 + \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^2}{1!^2} + \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^4}{2!^2} + \frac{\left(\frac{1}{2}x\right)^6}{3!^2} + \cdots$$

und $\gamma = 1{,}7811$ eine Konstante bedeuten. Die Werte $i^{-p} J_p(ix)$ können in Tabellen nachgeschlagen werden.

IV. Ergebnisse

A. Berechnung der Konstanten K_0 aus der Geigerschen Beziehung

1. *Für Luft*

Nach dem vorhergehenden sind die Sättigungskurven charakterisiert durch das Verhältnis: $n/d\,N_0$, der bei verschiedenen Feldstärken abgeschiedenen Ionen zu der im Sättigungsfall vorhandenen Ionenmenge, wo d die Länge einer Kolonne und N_0 die lineare Ionendichte darstellen. Es müssen also Reichweiteintervalle der Untersuchung zugänglich gemacht werden, für welche die Braggsche Kurve parallel zur Abszisse verläuft, so daß N_0 über einen größeren Bereich praktisch als konstant angesehen werden kann.

Zu diesem Zweck wurde zunächst untersucht, ob das Geigersche Gesetz:

$$K_r = K_0 (R - x)^{2/3},$$

wo K_r die längs der Reststrecke $(R - x)$ erzeugten Ionenpaare bedeutet, sich auf die in Betracht kommenden α-Strahlgeschwindigkeiten erstreckt.

Die Konstante K_0 wurde aus jeder Meßreihe durch Extrapolation des Sättigungsgrades bestimmt. Ferner wird der berechnete Wert N_0 im folgenden mit der Erfahrung verglichen. Es ergibt sich völlige Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit von 1 Proz.

Alle Messungen sind im folgenden auf $t = 18^0$ und $p = 760$ mm reduziert worden.

Bei einer Einstrahlung unter einem Winkel von 35^0 beträgt die im Sättigungsfall abgeschiedene Ionenmenge $3{,}33 \cdot 10^4$ EQ.

Unter Berücksichtigung der Reichweitekorrektion

$$R_{tp} = R_{0\,760}(1 + 0{,}00366\,t) : 0{,}001315\,p$$

berechnete sich die Reichweite zu 3,96 cm bei Zugrundelegung des Wertes

$$R_{0\,760} = 3{,}72 \text{ cm}.$$

Sind $K x_1$ und $K x_2$ die längs der Reststrecken $(R - x_1)$ bzw. $(R - x_2)$ erzeugten Ionenmengen, wo $x_1 = 0{,}95$ cm und $x_2 = 2{,}024$ cm, so ist die im Kondensator erzeugte Ionenmenge:

$$K_s = K_{x_1} - K_{x_2}.$$

Mit Hilfe der gegebenen Werte ergibt sich:

$$K_{0\,\text{Luft}} = 6{,}26 \pm 0{,}02 \cdot 10^4.$$

$N_{0\,\text{Luft}}$ errechnet sich damit zu $3{,}11 \cdot 10^4$. Der experimentelle Wert ist $3{,}12 \cdot 10^4$.

2. *Kohlensäure*

Auf dieselbe Weise wurde K_0 in Kohlensäure bei einer Einstrahlung unter 40^0 und 25^0 berechnet. Die entsprechenden Werte für $\varphi = 25^0$ sind $x_1 = 0{,}664$ cm, $x_2 = 1{,}635$ cm und $K_s = 47606$ EQ. Die Reichweite $R_{tp} = 2{,}622$ in Kohlensäure ergibt sich aus der Beziehung:

$$\frac{\varrho' R'}{\sqrt{A'}} = \frac{\varrho R}{\sqrt{A}}$$

wo ϱ, ϱ' die Dichten und A, A' die Atomgewichte darstellen.

Mit diesen Werten wird

$$K_{0\,CO_2} = 8{,}307 \cdot 10^4$$

und

$$\frac{K_{0\,CO_2}}{K_{0\,\text{Luft}}} = 1{,}275.$$

Auch bei Kohlensäure stimmt der experimentelle Wert $N_0 = 4{,}9 \cdot 10^4$ EQ. mit dem berechneten innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die Gültigkeit der Geigerschen Formel

für die zu untersuchenden α-Strahlgeschwindigkeiten und die nötige Konstanz der linearen Ionendichte ist also erwiesen.

Besonders wichtig ist, daß K_0 nicht aus Z, der von 1 g Radium in 1 Sek. zerfallenden Atomzahl, sondern direkt aus der abgeschiedenen Ionenmenge bestimmt wurde.

Rechnet man die Ionenmengen auf Luftäquivalent um, so zeigt sich, daß bei den betrachteten Reichweiteintervallen in Übereinstimmung mit dem Messungen von Ziegert[1]) in CO_2 1 Proz. mehr Ionen erzeugt werden als in Luft.

B. Berechnung von Z, den in 1 g Radium/sec zerfallenden Atomen

Mit Hilfe der eben bestimmten Konstanten K_0 für Luft und der Geigerschen Formel kann die Zahl Z aus der Beziehung für den Sättigungsstrom bei völliger Ausnutzung der einseitigen Strahlung eines unendlich dünnen Radiumpräparates von $m\,g$:

$$J = {}^1/_2\, m \cdot Z : e \cdot K$$

berechnet werden. e ist das Elementarquantum, m kann durch Vergleich mit einem Standardpräparat nach der γ-Strahlmethode einwandfrei festgestellt werden.

Der Wert der sekundlich von 1 g Radium emittierten α-Teilchen ergibt sich hieraus zu

$$Z = \frac{2J}{e\,m\,K_{\mathrm{RaC}}}.$$

Setzt man $e = 4{,}77 \cdot 10^{10}$, $R_{0\,\mathrm{Luft}}$ für RaC $= 6{,}608$ und unter Zugrundelegung der Messungen von H. Fonovits-Smereker und H. Geiger[2]) $\frac{J}{m} = 1{,}952 \cdot 10^6$ elektrostatische Einheiten, so ergibt sich die Fundamentalkonstante Z zu:

$$Z = 3{,}71 \cdot 10^{10}.$$

Durch genaue Angabe der Reichweite für RaC standen trotz der Abweichung der K_0-Werte um nahezu 1 Proz. von den Ziegertschen Messungen die Ergebnisse für Z in völliger

1) H. Ziegert, Ztschr. f. Phys. **46**. S. 668. 1928.

2) H. Fonovits-Smereker, Wiener Berichte **131**. S. 361. 1922; H. Geiger, Ztschr. f. Phys. **8**. S. 45. 1922.

Übereinstimmuug. Das Resultat stellt eine Bestätigung des von F. Hess uud W. Lawson und in neuester Zeit von Rutherford gefundenen Wertes dar.

Tabelle 3

Beobachter		$Z \cdot 10^{-10}$	Methode
Rutherford u. Geiger . . .	1907	3,57	Stoßionisation
Dewar	1910	3,69	Heliumerzeugung
Boltwood u. Rutherford . .	1911	3,50	Heliumerzeugung
Rutherford u. Robinson . .	1912	3,72	Wärmewirkung
Hess u. Lawson	1918	3,72	Stoßionisation
Gleditsch	1919	3,55	Lebensdauer
Geiger u. Werner	1924	3,5	Stoßionisation
Geiger u. Werner	1924	3,4	Szintillation
Jedrzjowski	1927	3,5	Gesamtladung
Braddick u. Cave	1928	3,68	Gesamtladung
Watson u. Henderson . .	1928	3,70	Wärmewirkung
Wertenstein	1928	3,7	Emanationsmessung
Ziegert	1928	3,71	Duantenelektrometer
Ward, Williams u. Cave .	1929	3,66	Stoßionisation
Rutherford	1930	3,68	Stoßionisation
Diebner	1931	3,71	Duantenelektrometer

In Tab. 3 sind die Ergebnisse, die für die fundamentale Konstante Z bisher gefunden wurden, zusammengestellt. Waren bei den ersten Beobachtungen mehr oder weniger große Abweichungen vorhanden, so zeigen die Messungen der letzten Jahre bessere Übereinstimmung.

C. Experimentelle Aufnahme von Sättigungskurven in Kohlensäure

Im folgenden werden die experimentellen Daten der Messungen mit der Theorie verglichen. Die für die Berechnung erforderlichen Konstanten sind bekannt und wurden einer Arbeit von Jaffé[1]) entnommen. Im folgenden bedeuten

n: die Dichte beider Ionenarten,
u: ihre mittlere Beweglichkeit,
D: den mittleren Diffusionskoeffizienten,
α: den Wiedervereinigungskoeffizienten,
X: das elektrische Feld in Volt/cm,
b: den Kolonnenparameter,
d: die Länge einer Kolonne.

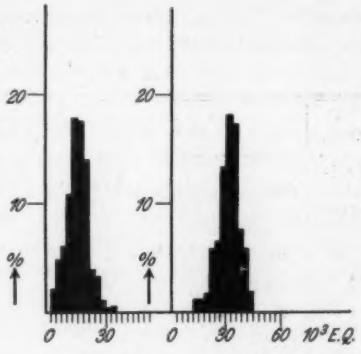
1) G. Jaffé, Phys. Ztschr. **30**. S. 849. 1929.

Der Berechnung bei Parallelinzidenz wurde Formel III(6), bei schrägerEinstrahlung zum Feld III (7) zugrunde gelegt mit den Werten:

$u = 0{,}86$,
$D = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$,
$b = 1{,}05 \cdot 10^{-3}$,
$a = 1{,}66 \cdot 10^{-6}$.

In Tab. 4 sind die experimentellen und theoretischen Werte der prozentualen Sättigung bei Messungen mit Blendenanordnung I, in Tab. 5 mit Anordnung II wiedergegeben. Fig. 5 und 6 stellen Verteilungskurven aus den beiden Meßreihen dar.

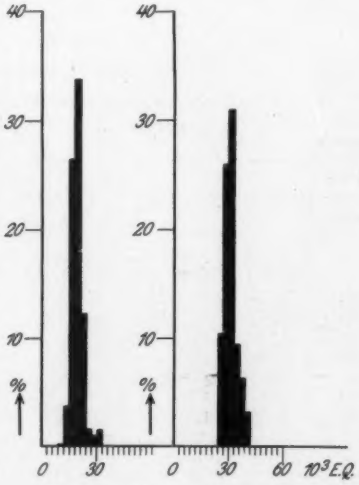
Die Kurven in Fig. 5 zeigen eine wesentliche Verbreiterung, weil bei einem Durchmesser von 0,005 cm der anfänglich verwendeten Blenden die vom Metallrand gebremsten Teilchen einen wesentlichen Bruchteil der Gesamtstrahlung ausmachen. Die gebremsten α-Partikel haben eine größere lineare Ionendichte als die durch die Blendenöffnung hindurchgehenden, weil sie gegen Ende der Reichweite ionisieren. Da außerdem die



Reg.-Nr. 11: 18150 ± 318 EQ. $\varphi = 0°$ (CO_2) 1,14 Volt/cm
Reg.-Nr. 23: 31350 ± 248 EQ. $\varphi = 0°$ (CO_2); 132,6 Volt/cm

I. Blendenanordnung

Fig. 5



Reg.-Nr. 64: 19926 ± 212 EQ. $\varphi = 0°$ (CO_2); 4,75 Volt/cm
Reg.-Nr. 77: 30660 ± 202 EQ. $\varphi = 0°$ (CO_2); 132,6 Volt/cm

II. Blendenanordnung

Fig. 6

Tabelle 4

$\varphi = 0°$ Blende I

18° 760 mm		$n/d\,N_0$			18° 760 mm		$n/d\,N_0$		
Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz	Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz
8	0,114	0,23	0,371	+0,141	21	61,9	0,586		
10	0,565	0,33	0,412	0,082	22	80,1	0,61		
11	1,14	0,35	0,428	0,078	23	132,6	0,64	0,6	0,04
12	2,38	0,39	0,45	0,06	24	160,6	0,649		
27	4,75	0,43	0,468	0,038	25	178,2	0,65		
15	7,1	0,45	0,485	0,035	26	217,5	0,685		
16	9,48	0,48	0,49	0,01	28	238,5	0,695		
17	11,35	0,498			29	287,5	0,705		
18	17,9	0,525	0,521	−0,004	30	320,0	0,715		
19	30	0,545			31	362,1	0,72	0,653	0,067
20	48,8	0,57	0,553	0,017	14	615	0,76		

Tabelle 5

$\varphi = 0°$ Blende II

18° 760 mm		$n/d\,N_0$			18° 760 mm		$n/d\,N_0$		
Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz	Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz
60	0,114	0,228	0,371	+0,143	73	35,5	0,552		
61	0,565	0,328	0,412	0,084	72	48,8	0,56	0,553	0,007
62	1,14	0,357	0,428	0,071	74	59,5	0,565		
63	2,38	0,38	0,45	0,07	75	82,1	0,58		
64	4,75	0,43	0,468	0,038	76	98,7	0,60		
66	6,8	0,455			77	132,6	0,617	0,6	0,017
67	7,1	0,453	0,485	0,032	78	181,5	0,625		
68	8,95	0,475			79	250	0,635		
69	12,75	0,495			80	280	0,665		
71	17,9	0,522	0,521	−0,001	82	362,1	0,678	0,653	0,015
70	25,5	0,538			83	593,5	0,695		

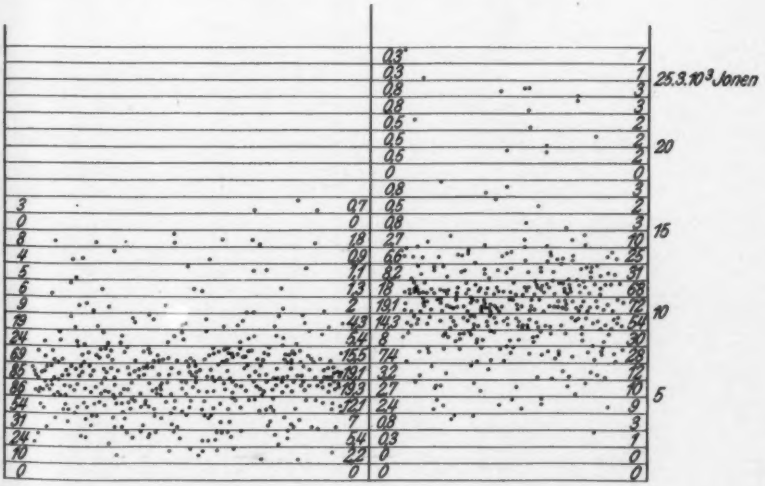
Ablenkung proportional der Schichtdicke ist, werden in der Kammer größere Ionisationswege durchlaufen und der Mittelwert A in den einzelnen Verteilungskurven muß eine Verschiebung nach größeren Ionenmengen erleiden. Erst bei

Blenden mit größerem Durchmesser — Faktor 10 — können die Messungen bei gleichem geometrischen Streuwinkel wesentlich verbessert werden.

1. *Paralleleinstrahlung*

Die Meßblätter in Fig. 7 sind der Meßreihe bei Paralleleinstrahlung mit der ersten Blendenanordnung entnommen und zeigen nach deutlicher die Verbreiterung der Häufungsstellen als die Verteilungskurven in Fig. 5. Die graphische Darstellung der Tabb. 3 und 4 wird in Fig. 8 wiedergegeben, wo die schwarz ausgezogene Kurve I die zugehörige theoretische Sättigungscharakteristik darstellt. Die Abweichung zwischen den Kurven Ia und I ist durch Randstreuung bedingt, während Ib fast ganz der Jaffé'schen Theorie entspricht.

Die experimentellen Kurven Ia und Ib nähern sich um so mehr der theoretischen, je geringer die Streuung ist.

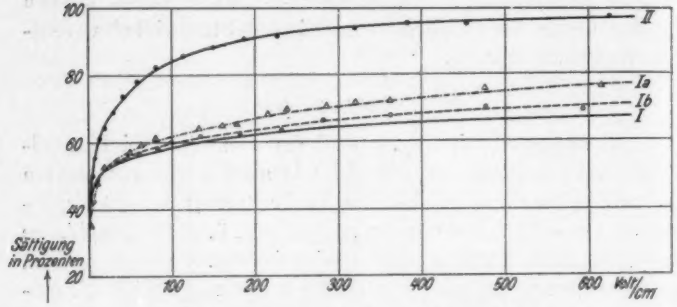


Reg.-Nr. 11: 18150 ± 318 EQ. $\varphi = 0^0$ (CO_2); 1,14 Volt/cm

Reg.-Nr. 23: 31350 ± 248 EQ. $\varphi = 0^0$ (CO_2); 132,6 Volt/cm

I. Blendenanordnung

Fig. 7

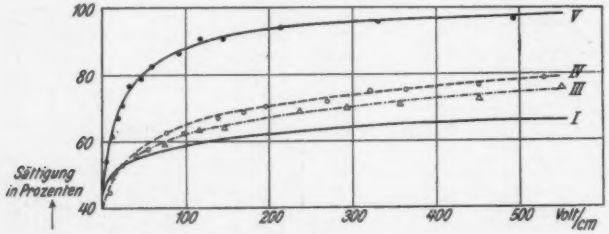


I. Charakteristik für Paralleleinstrahlung
Ia. Messungen mit Blendenanordnung I
Ib. Messungen mit Blendenanordnung II
II. Charakteristik für $\varphi = 25°$

Fig. 8

2. Einstrahlung unter 2° und 5° zur Feldrichtung

Der Einfluß der transversalen Komponente bei kleinen Winkeln ist aus den experimentellen Kurven III und IV in



Kurve III: Charakteristik für $\varphi = 2°$
Kurve IV: Charakteristik für $\varphi = 5°$
Kurve V: Charakteristik für $\varphi = 40°$

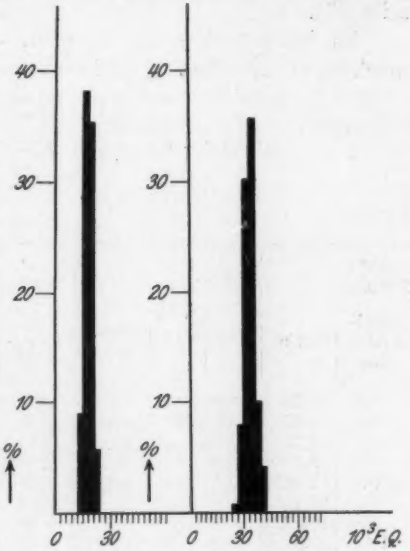
Fig. 9

Fig. 9 ersichtlich, welche die graphische Darstellung der Messungen für $\varphi = 2°$ und $\varphi = 5°$ darstellen. Schon bei geringen Neigungen des Einfallsstrahles gegen die Feldrichtung nehmen die Charakteristiken einen wesentlich steileren Verlauf. Da die Kurven Ia in Fig. 8 und III in Fig. 9 nahezu identisch verlaufen, läßt sich Ia durch eine Streuung erklären, die im Mittel 2° ausmacht.

Fig. 10 zeigt zwei Verteilungskurven, die der Meßreihe für $\varphi = 5^0$ entnommen sind. Die entsprechenden Meßblätter wurden schon in Fig. 3 wiedergegeben.

3. *Einstrahlung unter 25° zur Feldrichtung*

Die Tabb. 6 und 7 sind für $\varphi = 25^0$ mit Blendenanordnung I und II aufgestellt. Man sieht, daß der Einfluß der Streuung sich bei großen Winkeln viel weniger bemerkbar macht, weil sie sowohl größere als kleinere Ionisationswege bedingt, so daß der Mittelwert wenig beeinflußt wird. Die ausgezogene Kurve II in Fig. 8 ist berechnet, während die Punkte den experimentellen Daten aus Tab. 6 entnommen sind. Die Meß-

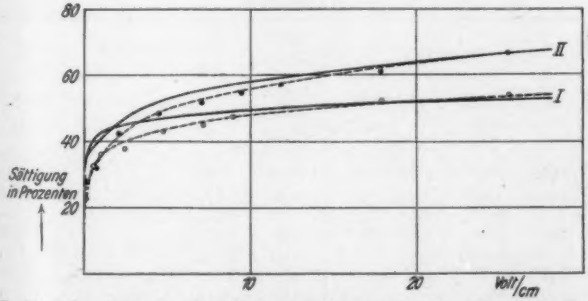


Reg.-Nr. 189: 17823 ± 130 EQ. $\varphi = 8^0$ (CO_2); 0,12 Volt/cm

Reg.-Nr. 179 und 180: 33480 ± 145 EQ. $\varphi = 5^0$ (CO_2); 138 Volt/cm

Blendenanordnung I

Fig. 10



I. Charakteristik für Paralleleinstrahlung. II. Charakteristik für $\varphi = 25^0$

Fig. 11

punkte schließen sich sehr genau der theoretischen Kurve an. Den Verlauf der Kurven I und II bei kleinen Feldstärken zeigt Fig. 11.

Es ist besonders zu beachten, daß sich trotz der Abweichungen zwischen Experiment und Theorie bei kleinen

Tabelle 6

Werte der Konstanten: $Z = 116{,}5 \cdot 10^{-6}\, X^2$

$$\frac{N_0}{8\pi D} = 0{,}13$$

$\varphi = 25°$ Blende I

18° 760 mm		$n/d\, N_0$			18° 760 mm		$n/d\, N_0$		
Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz	Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz
89	0,19	0,278	0,36	0,082	104	58,6	0,752	0,78	0,028
90	0,67	0,32	0,39	0,07	107	82,9	0,815	0,821	0,006
91	2,27	0,418	0,465	0,047	106	114,9	0,842	0,859	0,017
96	9,5	0,549	0,57	0,021	108	149,4	0,862	0,881	0,019
97	11,93	0,57	0,59	0,02	109	185,3	0,875	0,90	0,025
98	13,1	0,595	0,614	0,019	110	227,0	0,915	0,92	0,005
99	18,53	0,624	0,647	0,023	111	321,0	0,94	0,94	0,000
100	29,3	0,698	0,699	0,001	112	393,0	0,93	0,95	0,02
103	41,43	0,736	0,738	0,002	113	455,0	0,96	0,955	−0,005

Tabelle 7

Werte der Konstanten: $Z = 116{,}5 \cdot 10^{-6}\, X^2$

$$\frac{N_0}{8\pi D} = 0{,}13$$

$\varphi = 25°$ Blende II

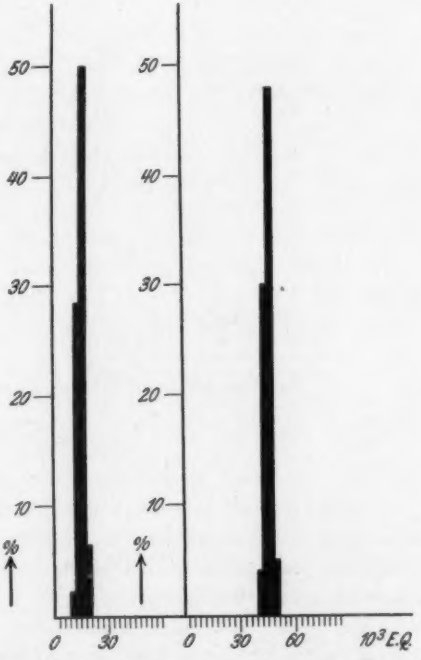
18° 760 mm		$n/d\, N_0$			18° 760 mm		$n/d\, N_0$		
Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz	Registrierblatt	Volt/cm	beob.	ber.	Differenz
120	0,19	0,28	0,36	0,08	136	58,6	0,79	0,78	−0,01
121	0,67	0,31	0,39	0,08	137	82,9	0,825	0,821	−0,004
122	2,27	0,42	0,465	0,045	138	114,9	0,867	0,859	−0,008
128	9,5	0,56	0,57	0,01	139	149,4	0,878	0,881	0,003
129	11,93	0,585	0,59	0,005	140	185,3	0,905	0,90	−0,005
130	13,1	0,61	0,614	0,004	144	227,0	0,916	0,92	0,004
132	18,53	0,64	0,647	0,007	145	321,0	0,937	0,94	0,003
133	29,3	0,693	0,699	0,006	146	393,0	0,95	0,95	0,000
135	41,43	0,742	0,738	−0,004	147	455,0	0,947	0,955	+0,008

Feldstärken sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Kurven für $\varphi = 0$ und $\varphi = 25^0$ an zwei Punkten schneiden.

4. *Einstrahlung unter $\varphi = 40^0$ zur Feldrichtung*

Die letzte Meßreihe in Kohlensäure wurde bei einem Winkel von 40° zwischen der Richtung des elektrischen Feldes und der Kolonnenachse aufgenommen. Die graphische Darstellung der Sättigungscharakteristik ist aus Fig. 9 ersichtlich. Kurve V ist berechnet, während die eingetragenen Punkte aus den Messungen resultieren. Die zugehörigen Verteilungskurven in Fig. 12 weisen steilere Maxima auf als die bisherigen.

Der Einfluß der Streuung macht sich um so weniger bemerkbar, je größer die Abweichung zwischen Feldrichtung und Einfallsstrahl ist, weil der Verlauf der Sättigungscharakteristiken ähnlich dem bei homogener Volumionisation wird. Vergleicht man die Verteilungskurven in Figg. 5, 6, 10 und 12 untereinander, so tritt die eben beschriebene Erscheinung deutlich hervor. Augenscheinlicher läßt sich der Einfluß der Streuung in



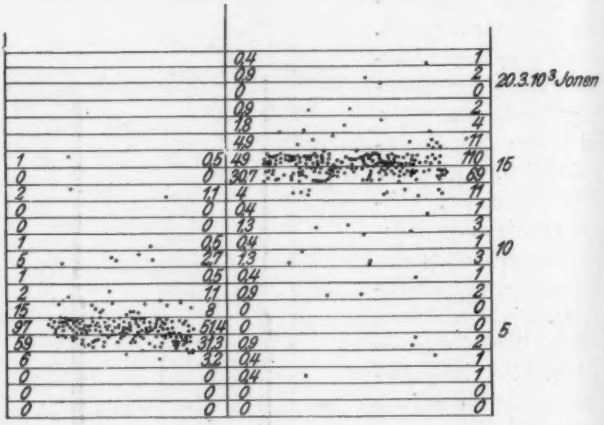
Reg.-Nr. 194: 15585 ± 139 EQ. $\varphi = 40^0$ (CO_2); 0,6 Volt/cm

Reg.-Nr. 201: 45480 ± 125 EQ. $\varphi = 40^0$ (OO_2); 160 Volt/cm

Fig. 12

Abhängigkeit vom Einfallswinkel an den Meßblättern in Figg. 3, 7 und 13 verfolgen.

Mit größerem Einfallswinkel wird die mittlere Schwankung μ_2 kleiner. Da nun der mittlere Fehler μ_3 für jede Verteilungskurve aus μ_2 nach Tab. 2 berechnet wurde, sind für große Werte φ weniger Teilchen zur Beobachtung notwendig, um dasselbe Maß der Genauigkeit zu erhalten, wie bei



Reg.-Nr. 194: 15585 ± 139 EQ. $\varphi = 40°$ (CO_2); 0,6 Volt/cm
Reg.-Nr. 201: 45480 ± 125 EQ. $\varphi = 40°$ (CO_2); 160 Volt/cm

Fig. 13

kleinen Winkeln. Mußten bei Paralleleinstrahlung für einen Meßpunkt im Durchschnitt 500 α-Teilchen registriert und ausgewertet werden, so genügen für $\varphi = 40°$: 200 — 250.

Für jede Sättigungscharakteristik wurden 20 Registrierungen ausgewertet, auf die je ungefähr 400 α-Teilchen entfallen, so daß allein in Kohlensäure die Gesamtzahl der ausgewerteten α-Teilchen sich auf 60000 beläuft, was einer Registrierdauer von 2300 Stunden entspricht.

D. Experimentelle Aufnahme von Sättigungskurven in Luft

Die zum Vergleich berechneten theoretischen Kurven erhält man bei Parallelinzidenz wieder aus Formel III (6), bei Einstrahlung unter 35° zur Feldrichtung nach III (7). Die

Korrektion nach Formel III (8) liegt innerhalb der Meßgenauigkeit und wurde daher vernachlässigt. Der Berechnung lagen folgende Werte der Konstanten zugrunde:

$$b = 1{,}79 \cdot 10^{-3}$$
$$n = 1{,}65$$
$$D = 3{,}7 \cdot 10^{-2}$$
$$\alpha = 1{,}6 \cdot 10^{-6}.$$

1. *Paralleleinstrahlung*

Auch in Luft wurden die Messungen mit Blende I und II durchgeführt. Der Einfluß der Streuung ist aus den Kurven Ia und Ib in Fig. 15 ersichtlich.

Wurde der Kondensator (Fig. 1) bei K mit einer Glimmerfolie von 8 mm Luftäquivalent verschlossen, so zeigte die Sättigungskurve bei Anwendung der Blende II einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve Ia in Fig. 15 mit Blendenanordnung I. Da sich Ia durch einen mittleren Streuwinkel von 2^0 erklären läßt, tritt also bei Verwendung der Folie eine Vielfachstreuung auf, die von derselben Größenanordnung ist.

2. *Einstrahlungen unter 35° zur Feldrichtung*

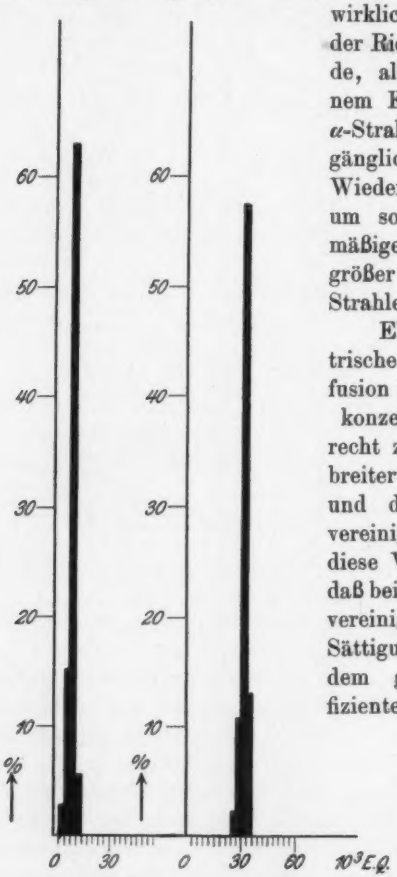
Die Verteilungskurven in Luft zeigen einen wesentlich steileren Verlauf als in Kohlensäure.

Die experimentellen Sättigungskurven haben bei kleinen Feldstärken größere Abweichungen von der Theorie als in CO_2.

In Luft mit dem größeren Diffusionskoeffizienten macht sich die Diffusion der Ionen nach den Elektroden mehr bemerkbar. Die Punkte in Fig. 15 entsprechen den experimentellen Daten.

Die Experimente zeigen, daß bei großen Einfallswinkeln die Sättigungscharakteristik einen ähnlichen Verlauf hat wie diejenige bei homogener Volumionisation, weil die Ladungsträger entgegengesetzten Vorzeichens aus der Kolonne herausgezogen werden und sich auf das ganze Volumen verteilen. Die räumliche Ionendichte innerhalb der Kolonne wird kleiner. Im longitudinalen Feld dagegen verschieben sich die Ionen nur innerhalb der Kolonne selbst, sie bleiben auf einen begrenzten Raum konzentriert. Damit wird die Wahrscheinlich-

keit des Zusammentreffens zweier Ladungsträger entgegengesetzten Vorzeichens sehr viel größer. Es wäre überhaupt noch schwieriger Sättigung zu erreichen, wenn sich experimentell verwirklichen ließe, daß lediglich in der Richtung des Feldes laufende, also unter unendlich kleinem Einfallswinkel eintretende α-Strahlen der Beobachtung zugänglich sind. Der Grad der Wiedervereinigung ähnelt also um so mehr dem bei gleichmäßiger Volumionisation, je größer die Divergenz zwischen Strahlen- und Feldrichtung ist.



Reg.-Nr. 37: 9510 ± 120 EQ. $\varphi = 35°$ (Luft); 0,6 Volt/cm

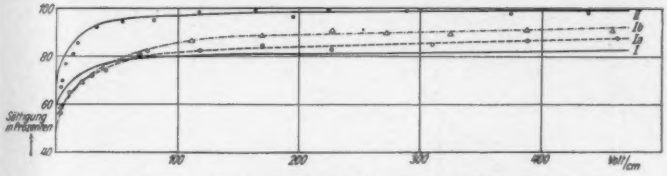
Reg.-Nr. 52: 30530 ± 190 EQ. $\varphi = 35°$ (Luft); 650 Volt/cm

II. Blendenanordnung

Fig. 14

Ebenso wie durch das elektrische Feld findet durch Diffusion infolge des großen Ionenkonzentrationsgefälles senkrecht zur Ionensäule eine Verbreiterung der Kolonne statt und die anfängliche Wiedervereinigung wird erniedrigt. Auf diese Weise läßt sich erklären, daß bei nahezu gleichem Wiedervereinigungskoeffizienten α die Sättigungskurve in Luft mit dem größeren Diffusionskoeffizienten D steiler verläuft als in Kohlensäure. Es ergibt sich, daß der Quotient α/D außer der Reichweite und damit der Totalionisation allein maßgebend ist für den Verlauf der Stromspannungskurve eines Mediums bei Ionisierung durch α-Strahlen.

Bei allen Messungen zeigte sich, daß beim Kommutieren der Spannung an der Kammer bei Feldstärken, die kleiner als 4 Volt/cm sind, Differenzen zwischen dem Durchschnitt A der Argumentwerte auftreten, deren Beträge jenseits der Fehlergrenzen fallen und die bei noch kleineren Spannungen größer werden. Die Ursachen dieser Diskrepanzen scheinen durch Sekundärstrahlung, die aus dem Metall ausgelöst wird und durch Kontaktpotentiale bedingt zu sein. Verlegt man den Nullpunkt für die experimentellen Kurven in Fig. 11 um



I. berechnete Charakteristik für Paralleleinstrahlung
Ia. Messungen mit Blendenanordnung II
Ib. Messungen mit Blendenanordnung I
II. Charakteristik für $\varphi = 35°$

Fig. 15

2 Volt/cm nach links, so gelingt es, Theorie und Experiment weit besser zur Deckung zu bringen.

Die Versuche von Moulin[1]) konnten wegen ungenügender Parallelität zwischen Strahl- und Feldrichtung zur Prüfung der Theorie bei longitudinalem Feld nicht herangezogen werden. Außerdem haftet dem Vergleich mit den Experimenten von Moulin eine gewisse Willkür an, weil der Kolonnenparameter aus den experimentellen Daten berechnet werden mußte, obwohl die lineare Ionendichte einer Kolonne, die ebenfalls in die Formel eingeht, nicht mit genügender Genauigkeit bekannt war. Bei späteren Messungen[2]) erfuhr der Kolonnenparameter in der Tat eine erhebliche Veränderung.

Zusammenfassung

Es wurde die Richtungsabhängigkeit des Sättigungsgrades der Ionisation einzelner α-Teilchen vom Winkel zwischen Einfallsstrahl und elektrischem Feld in Luft und Kohlensäure

1) M. M. Moulin, a. a. O.
2) G. Jaffé, Phys. Ztschr. **30**. S. 855. 1929.

untersucht. Die Messung der vom einzelnen α-Teilchen in der mit dem Versuchsgas gefüllten Ionisationskammer erzeugten Ionen geschah mit dem Vakuumduantenelektrometer.

Die experimentellen Daten wurden mit der Theorie von G. Jaffé verglichen, welcher bei beliebiger Orientierung einzelner Ionensäulen (Kolonnen) gegen die Feldrichtung bei Berücksichtigung der Diffusion und des Wiedervereinigungskoeffizienten Sättigungscharakteristiken berechnete. Durch die experimentelle Untersuchung einzelner Kolonnen und die sehr enge Ausblendung, die wegen der großen Empfindlichkeit des Elektrometers möglich war, konnten die Voraussetzungen der Theorie weitgehend realisiert werden. Die Messungen stellen eine exakte Bestätigung der Theorie dar.

Aus der Gesamtzahl der im Sättigungsfalle erzeugten Ionenmengen konnte die Konstante K_0 in der Geigerschen Beziehung $K = K_0 R^{2/3}$, die den Zusammenhang zwischen Reichweite R und Gesamtzahl der von einem α-Strahl erzeugten Ionen darstellt, ohne Zuhilfenahme der Zahl Z, das ist die Anzahl der α-Teilchen pro Sekunde und Gramm Ra, ermittelt werden. Sie ergibt sich zu $6{,}26 \cdot 10^4$ für Luft und $8{,}31 \cdot 10^4$ für CO_2. Daraus wird die fundamentale Konstante Z zu $3{,}71 \cdot 10^{10}$ in guter Übereinstimmung mit den auf direktem Wege ermittelten Werten berechnet.

Außerdem zeigte sich bei Umrechnung der Ionenmengen in CO_2 auf Luftäquivalent, daß bei den betrachteten α-Strahlengeschwindigkeiten in Kohlensäure 1 Proz. mehr Ionen erzeugt werden als in der Luft.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. G. Hoffmann, spreche ich meinen herzlichen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine stete Teilnahme an ihrem Fortgang, seine wissenschaftliche Führung und für zahlreiche Anregungen, die er mir bei ihrer Durchführung dauernd zuteil werden ließ. Hrn. Prof. Dr. A. Smekal und Hrn. Prof. Dr. G. Jaffé danke ich für ihr wohlwollendes Interesse. Ebenso bin ich Hrn. Privatdozent Dr. H. Pose für mannigfache Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Halle, Institut für Experimentalphysik.

(Eingegangen 28. Mai 1931)

Über die Tripelpunkte des Stickstoffs und des Sauerstoffs als Festpunkte der Temperaturskala

Von E. Justi

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 3 Figuren)

Über den Tripelpunkt des Stickstoffs liegen von zahlreichen Autoren recht abweichende Angaben vor; als Haltepunkt beim Schmelzen bestimmten ihn Keesom und Onnes (1) zu 63,06° abs., Eucken (2) zu 63,1° abs. und Clusius (3) zu 63,08° abs. Die Beobachtungen von H. v. Siemens (4) korrigierte Holst (5) auf eine Erstarrungstemperatur von 63,25° abs. Cath (6) untersuchte den Dampfdruck des festen und des flüssigen Stickstoffs und bestimmte die Tripelpunktstemperatur aus dem Schnittpunkt dieser beiden Kurven zu 63,23° abs. Henning (8) maß mit einem Platinthermometer, das vorher in diesem Temperaturbereich besonders an das Heliumthermometer angeschlossen war, beim Erstarren und Schmelzen 63,12° abs. und ordnete, da der Dampfdruck nicht ausgesprochen anhielt, dieser Temperatur aus seinen ausgeglichenen Dampfdruckmessungen einen Tripelpunktsdruck von 92,89 mm Hg zu. Siemens (4) gibt an, den Erstarrungsdruck mit 93,5 mm gemessen zu haben, während Cath (6) den Druck, wiederum aus dem Schnittpunkt seiner beiden Kurven, zu 96,4 mm annimmt. Nicht weniger weichen die Angaben der Autoren über den Tripelpunkt des Sauerstoffs voneinander ab. Onnes (7) beobachtete bei der Verfestigung von Sauerstoff einen Haltepunkt bei 54,7° abs. bzw. 1 mm Hg Dampfdruck; Eucken (2) und Clusius (3) bestimmten den Schmelzpunkt im Kalorimeter übereinstimmend zu 54,1° abs., Giauque und Johnston (9) zu 54,39° abs.

Zu der Art der Temperaturmessung der einzelnen Autoren ist folgendes zu erwähnen: Keesom und Onnes benutzten Goldthermometer, die über andere Gold- und Platinthermo-

meter an das Gasthermometer angeschlossen waren; Eucken und Clusius bedienten sich der Leidener Zahlen für den Widerstand von Bleithermometern. Cath benutzte zu seinen Messungen ein Heliumthermometer, während Holst seine Temperaturangaben auf einen Vergleich von Platin- und Heliumthermometer gründete, den Onnes früher ausgeführt hatte. Giauque und Johnston endlich gebrauchten ein Kupfer–Konstantanthermoelement, das nach Angaben verschiedener Autoren über Dampfdruckthermometer geeicht war.

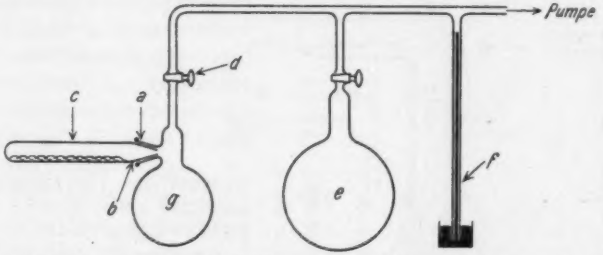
Mehr noch als beim Stickstoff macht sich beim Sauerstoff die Verschiedenheit der Temperaturskalen und die Unsicherheit im Anschluß der Widerstandsthermometer an das Gasthermometer bemerkbar; doch ist diese Unbestimmtheit nicht der einzige Grund für die Streuung der Ergebnisse, wie aus der Verschiedenheit der angegebenen Tripelpunktsdrucke des Stickstoffs hervorgeht.

Die vorliegende Untersuchung setzte sich zum Ziele, die Ursachen für diese Diskrepanzen aufzuklären, die Brauchbarkeit dieser beiden Tripelpunkte als Festpunkte der Temperaturskala zu untersuchen und im Falle der Eignung die Temperaturen mit Hilfe des Gasthermometers möglichst genau festzulegen. Um die absolute Temperatur dieser Tripelpunkte zu bestimmen, erscheint es aussichtsreicher, ein dabei benutztes Widerstandsthermometer an das Gasthermometer anzuschließen, als direkt mit dem Heliumthermometer zu messen. Einerseits ist es nämlich zu schwierig, ein Volumen von etwa 50 cm^3 genügend gleichmäßig zu temperieren, andererseits müßte der Querschnitt des Kondensationsrohres beträchtlich vergrößert werden, was z. B. bei Benutzung eines Desorptionsthermostaten (11) eine Vermehrung der durch das anschließende Neusilberrohr [e in Fig. 2 (11)] von außen zugeführten Wärmemenge und somit eine Verkürzung der Schmelzdauer mit sich brächte. Unter Benutzung dieser beiden Fixpunkte wäre man dann imstande, Widerstandsthermometer im Zwischengebiet zwischen 20 und 80° abs. genauer und leichter als bisher zu eichen.

Reindarstellung der Gase

Sauerstoff wurde in der bewährten Weise durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnen; die geringen Wasser- und Kohlensäurebeimengungen wurden durch fraktionierte Destillation entfernt. Das Kondensat war danach frei von Trübungen.

Als einwandfreieste Methode zur Gewinnung von Stickstoff erscheint eine solche, bei der in dem Stickstoff Sauerstoff von vornherein nicht enthalten ist, weil die restlose Entfernung des Sauerstoffs zu schwierig ist. So kam in erster Linie die thermische Zersetzung von Natriumazid in Frage, ein Verfahren, das zur Herstellung größerer Gasmengen wegen der möglichen plötzlichen Verpuffung gefährlich erscheint. Nach einigen Vorversuchen wurde folgende Anordnung benutzt, mit der etwa 30 bis 40 Liter Stickstoff ohne Zwischenfall erhalten wurden: Ein Kolben g von etwa 2 Liter Inhalt (Fig. 1) trägt seitlich die äußere Hülse eines Normalschliffes a, in den mit dem gefetteten



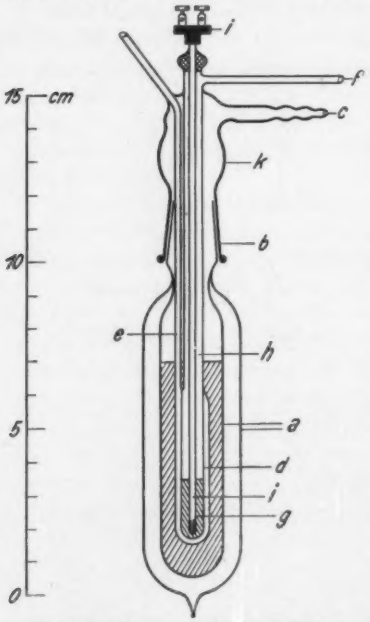
Anordnung zur Darstellung von Stickstoff aus Natriumazid

Fig. 1

Innenkonus b das Zersetzungsrohr c von etwa 40 cm Länge und 2 cm Durchmesser aus dünnem Glas eingesetzt ist. Durch den Hahn d besteht eine Verbindung zu dem Vorratskolben e, dem Manometer f und der Diffusionspumpe. Der Boden des Zersetzungsrohres wird einige Millimeter hoch mit dem Azid gleichförmig bedeckt, das Ganze einige Tage zum Austrocknen und zur Prüfung auf Gasdichtigkeit auf Hochvakuum gehalten. Vor der Zersetzung umwickelt man a mit einem nassen Tuchstreifen, um eine Erhitzung der Fettdichtung zu verhindern und erwärmt bei offenem Hahn d das ganze Rohr gleichmäßig mit der Blakflamme. Darauf gibt man durch das Handgebläse Luft zu und erhitzt eine Stelle nahe b von unten; sowie eine Spur Na vorhanden ist, schreitet die Zersetzung bei niederer Temperatur fort. Man entfernt deshalb die Flamme, bis die Gasentwicklung nachläßt und erhitzt dann weiter, indem man mit der Flamme links angrenzende Azidmengen zersetzt und bei einigem Druck im Kolben g den Stickstoff langsam nach e abläßt, wobei das

pulverförmige Natrium, das zunächst mit dem Stickstoff wie eine Staubwolke entweicht und sich in g absetzt, zurückbleibt. Eine Explosionsgefahr besteht bei dieser Anordnung nicht, weil bei plötzlichem Überdruck das Zersetzungsrohr aus dem Schliff a herausfliegt und außerdem zur Zurückhaltung der schwebenden Natriumteilchen kein Glaswollepfropfen nötig ist, der sich sonst sehr leicht verstopft.

Dadurch, daß man für die Versuche öfters die Gase neu darstellte und beim Kondensieren und Wiederverdampfen die letzten Gasmengen wegpumpte (fraktionierte Kondensation und Destillation), hatte man bei gleichbleibenden Tripelpunktstemperaturen und -dampfdrucken Gewähr für die Sauberkeit der Gase.

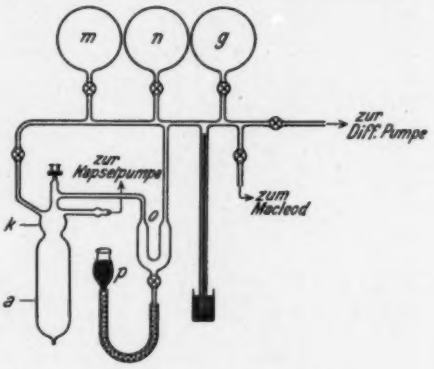


Thermostat zur vorläufigen Untersuchung des Stickstoffschmelzpunktes
Fig. 2

Vorversuche mit Stickstoff. Absolute Dampfdruck- und relative Temperaturmessung

Die Vorversuche wurden mit Stickstoff ausgeführt, der durch Abpumpen eines Bades von flüssiger Luft leicht zu verfestigen ist. Es wurde zunächst eine Glasapparatur (Fig. 2) benutzt, um die Vorgänge beim Erstarren und Schmelzen mit dem Auge beobachten zu können. Das Vakuummantelgefäß a, das einen schmalen Sichtstreifen besaß, wurde zu etwa $^2/_3$ mit flüssiger Luft gefüllt und mittels des angeblasenen und gefetteten Normalschliffes b mit der übrigen Apparatur gasdicht verbunden; der Dampfdruck wurde durch das Ansatzrohr c mit einer kleinen Kapselpumpe erniedrigt, zunächst nur bis auf etwa 100 mm. War der Raum d durch das Rohr e aus dem Kolben m (Fig. 3) mit einigen Millimetern Wasserstoff gefüllt,

so konnte man in wenigen Minuten genügend Stickstoff aus *n* bei *g* kondensieren; die Erniedrigung der Badtemperatur auf höchstens 63,2° abs. verhinderte, daß sich bei *h* fester Stickstoff ansetzte und das Rohr dort verstopfte. War genügend Stickstoff kondensiert, so wurde nach Schließen des Kolbens *n* die Badtemperatur durch weiteres Abpumpen auf etwa 61° abs. erniedrigt, so daß aller Stickstoff verfestigt war; in das U-Rohr *o* wurde aus der Niveaukugel *p* Quecksilber eingelassen und der rechte Schenkel dieses Manometers auf Hochvakuum gebracht. Zugleich pumpte man *d* durch *e* aus und beobachtete nach dieser thermischen Isolation von *g* die zeitliche Zunahme des Dampfdruckes des Stickstoffs am Manometer *o* und den Anstieg der Temperatur mit dem Platinthermometer *i*. Es erwies sich als vorteilhaft, hierbei das Bad von flüssiger Luft, das durch das Abpumpen auf etwa die Hälfte vermindert war, durch ein anderes zu ersetzen, dessen Spiegel bis *k* reichte. Die Wärmezufuhr von außen wurde dann merklich geringer und der Temperaturanstieg von *g* entsprechend langsamer. In dieser Anordnung blieben Dampfdruck und Temperatur bei dem sichtbaren Schmelzvorgang nicht konstant, sondern verlangsamten nur ihren Anstieg. Die ungefähren Schmelztemperaturen und -dampfdrucke schwankten ebenso stark wie die Angaben der verschiedenen Autoren (vgl. o.).



Die an den Thermostaten angeschlossene Apparatur

Fig. 3

Machte man dagegen die Versuche ohne das Thermometer *i*, so hielt der Dampfdruck längere Zeit auf einige 0,01 mm und ergab bei verschiedenen Versuchen denselben Wert.

Eine genaue Beobachtung des Schmelzvorganges zeigte, daß der Stickstoff rings um das Thermometer, an seiner Ober-

fläche, und etwas weniger an den Wänden des Gefäßes schon flüssig war, während sich die Hauptmasse noch im festen Zustand befand. Das langsame Ansteigen der Temperatur war also darauf zurückzuführen, daß der Stickstoff nicht gleichzeitig an verschiedenen Stellen schmolz, sondern infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffs ein genügend schneller Temperaturausgleich und damit ein Schmelzen des benachbarten festen Stickstoffs erst dann einsetzte, wenn der flüssige Stickstoff merklich wärmer war als der feste, wie es der Dampfdruck der flüssigen Oberfläche anzeigte. Der Temperaturausgleich im Stickstoff wird noch dadurch erschwert, daß er im festen Zustand dichter ist als im flüssigen, in der festen Substanz also wahrscheinlich Risse auftreten.

Man versuchte, den Temperaturausgleich dadurch zu verbessern, daß man den Raum g mit kleinen Drahtstücken aus Al oder Cu anfüllte. Den besten Erfolg zeigten etwa 10 mm lange Stückchen von 0,5 mm Durchmesser Cu-Draht[1]), die haarnadelförmig zurechtgebogen wurden. Wenn jetzt auch die Temperatur während des Schmelzens nicht mehr monoton anstieg, so schwankte sie doch während des Schmelzens — 15 bis 20 Min. — noch um einige $0{,}01^0$; die bei verschiedenen Versuchen gemessenen mittleren Schmelztemperaturen streuten sogar bis zu $0{,}1^0$. Eine Aufklärung dieser Schwankungen ergab die Beobachtung, daß eine Erhöhung des Meßstromes im Thermometer, die einer Änderung der in der Spule erzeugten Jouleschen Wärme von $6 \cdot 10^{-6}$ auf $1 \cdot 10^{-5}$ cal/sec entsprach, Temperaturerhöhungen mit sich brachte, die bei verschiedenen Versuchen zwischen 0,01 bis $0{,}03^0$ wechselten. Nach einer Überschlagsberechnung ist aber die vom Thermometerkopf aus durch die Zuleitungsdrähte, Glashülle und Gasfüllung des Thermometers dem Kondensat durch Wärmeleitung zugeführte Wärmemenge bei der vorhandenen Temperaturdifferenz von etwa 240^0 viel größer als die Joulesche Wärme. Das Vorhandensein eines durch die Temperaturmessungen bei verschiedenen Stromstärken nach-

1) Daß solche lange Drahtstückchen tatsächlich besser leiten als Kupferfeilicht, wurde nachträglich durch eine Messung von Hrn. Prof. M. Jakob und Dipl.-Ing. W. Fritz bestätigt; die beiden Autoren fanden für feines Feilicht eine rund 1000mal kleinere Wärmeleitfähigkeit als für homogenes Kupfer bei Zimmertemperatur unter einem Druck von 20 g/cm². Es dürfte sich also nicht empfehlen, Kupferfeilicht zu verwenden, wie es Smits und de Gruyter (Proc. Amsterdam 33. S. 86. 1930) tun.

gewiesenen wechselnden thermischen Übergangswiderstands reicht daher zu der Erklärung der bei den verschiedenen Schmelzversuchen um 0,1° verschieden gemessenen Temperatur der Platinspule aus. Dieselbe Rechnung zeigte ferner, daß durch die vier Platinzuleitungsdrähte der Platinspule mehr Wärme zugeführt wird als durch Glaswand und Gasfüllung. Die Spannungsleitungen wurden daher durch 0,05, die Stromzuleitungen durch 0,1 mm starke Eisendrähte ersetzt, wobei die Wärmeleitung um etwa das achtfache verringert wird (nach der Rechnung), ohne daß der elektrische Widerstand unerträglich steigt. Nachdem ferner das Glasrohr des Thermometers unten mit einer stramm passenden, etwa 15 mm hohen Hülse aus 0,1 mm Kupferfolie umgeben worden war, bemerkte man bei verschiedenen Meßstromstärken innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderung der Temperatur mehr. Die Richtigkeit der angeführten Überlegungen wurde dadurch bestätigt, daß nunmehr beim Schmelzen die Temperatur bis zu $^1/_2$ Stunde auf $\pm 0{,}002°$ konstant und reproduzierbar blieb und der Dampfdruck innerhalb der Ablesefehler — die man an einem Präzisionskathetometer mit $\pm 0{,}05$ mm reichlich ansetzt — etwa 15 Min. stets 93,91 mm Hg (nach Reduktion auf die Temperatur des Eispunktes und die Schwerebeschleunigung $g_n = 980{,}665$ cm/sec^{-2}) betrug.

Beim Erstarren konnten keine einwandfreien Temperaturmessungen ausgeführt werden. Es zeigten sich zunächst Unterkühlungen, die so stark waren und so plötzlich auftraten, daß sie nicht gemessen werden konnten; ferner lehrte der Augenschein, daß die Erstarrung zu ungleichmäßig vor sich ging, der Stickstoff oben schon fest wurde, während er unten noch ganz flüssig war. Der Dampfdruck hielt beim Erstarren etwa 5 Min. an, im allgemeinen um einige 0,1 mm kleiner als beim Schmelzen. Der Umstand, daß beim Abkühlen der Mantel *d* mit Wasserstoff gefüllt sein muß, macht solche Messungen beim Erstarren wertlos. Denn einerseits ist man nicht sicher, ob es sich bei verzögertem Temperaturabfall um das Erstarren des sauerstoffhaltigen Stickstoffbades oder um das des reinen Stickstoffs handelt, und andererseits ist der Wärmeaustausch durch das Rohr bei *h* soviel besser als durch den Wasserstoffmantel unterhalb davon, daß beim Abpumpen des Bades reiner Stickstoff von *g* nach *h* sublimiert und somit der gemessene Dampfdruck vielleicht einer tieferen Temperatur zuzuordnen ist.

Absolute Temperaturmessungen am Tripelpunkt von Stickstoff und Sauerstoff. Messung des Tripelpunktdruckes von Sauerstoff

Diese Schwierigkeiten der Messung bei sinkender Temperatur sowie die Unmöglichkeit, Sauerstoff in einem abgepumpten Bad zu verfestigen und dann noch genügend abzukühlen, ließen den Gebrauch eines anderen Thermostaten als wünschenswert erscheinen. Da beim Sauerstofftripelpunkt eine Dampfdruckmessung geplant war, und somit keine Stelle, an die der Sauerstoff gelangen konnte, kälter sein durfte als etwa 55°, so wurde ein Thermostat entwickelt, bei dem die Kälte durch adiabatisches Abpumpen von Wasserstoff aus Adsorptionskohle erzeugt wird (11). Das Kondensat befand sich in einem Kupferrohr von 20 mm Durchmesser; in das verflüssigte Gas tauchte ein Platinthermometer, das die oben beschriebene Kupferhülse trug und dann mit mehreren Lagen Kupfergaze fest umwickelt war, da das Einbringen der früher benutzten haarnadelförmigen Kupferdrähte zur Verbesserung des Temperaturausgleichs hier nicht möglich war. Die an das kupferne Kondensationsrohr angeschlossene Glasapparatur entsprach der der Fig. 3. Der Schmelzdruck des Stickstoffs hatte in dieser Apparatur dieselbe Größe wie in der früheren, während der Erstarrungsdruck wieder etwas kleiner war; die Einwände, daß Stellen vorhanden wären, die kälter sind als das Kondensat, fallen hier fort, auch war ein Einfluß des Bades flüssiger Luft nicht mehr möglich, da es dauernd unter Atmosphärendruck siedete. Der Tripelpunktsdruck des Sauerstoffs wurde zu $1{,}20 \pm 0{,}05$ mm Hg bestimmt; hier konnte eine Verschiedenheit beim Erstarren und Schmelzen schon wegen des kleinen absoluten Betrages des Druckes nicht nachgewiesen werden. Die Schmelztemperaturen konnten mit einer einzigen Wasserstoffbeladung der Kohle mehrmals erreicht und gemessen werden und betrugen beim Stickstoff 63,09° abs. ($T_0 = -273{,}16°$) und beim Sauerstoff 54,24° abs. Bei insgesamt 16 Messungen stimmten die Schmelzpunkte wieder auf $\pm 0{,}002°$ überein, während die Estarrungstemperaturen dem Befund aus der Dampfdruckmessung entsprechend niedriger ausfielen. Sowohl bei Stickstoff wie bei Sauerstoff war die Erstarrungstemperatur tiefer als die des Schmelzens, bei schneller Desorption des Wasserstoffs um 0,03°, bei langsamster um 0,01°.

Eine Erklärung für diese Unterschiede kann vorläufig nicht gegeben werden. Skau und Meier (10) beobachteten dieselbe

Erscheinung an Tripel- und Umwandlungspunkten von Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzin und glauben, diese Differenzen von einigen 0,01° auf Unterkühlung zurückführen zu können. Das regelmäßige Auftreten von viel stärkeren Unterkühlungen (die Erstarrungstemperaturen wurden beim Abkühlen um mindestens einige 0,1° unterschritten) bei Sauerstoff oder Stickstoff und der darauffolgende unvermittelte und momentane Anstieg der Temperatur bis zum reproduzierbaren Erstarrungspunkt spricht bei den vorliegenden Messungen gegen die Möglichkeit einer solange andauernden Unterkühlung. Praktisch ist diese Erscheinung nicht wichtig, da ja die Temperatur bei langsamstem Abpumpen nur 0,01° tiefer liegt als beim Schmelzen, und man durch Mittelbildung dann nur um 0,005° tiefere Tripelpunktstemperaturen erhält. Die Temperatur blieb auch beim Erstarren zeitlich so lange konstant, daß mehrere Messungen bei verschiedenen Stromstärken ausgeführt werden konnten; hier erwies die Einflußlosigkeit der Meßstromstärke wieder den guten Wärmekontakt zwischen Thermometer und Kondensat.

Der aus den Cathschen Dampfdruckkurven für den Tripelpunkt entnommene Dampfdruck des Stickstoffs unterscheidet sich von dem nunmehr unmittelbar gemessenen Wert um annähernd 3 Proz.; zur Berechnung von Dampfdruckkonstanten dürfte daher die Benutzung solcher Drucke an Umwandlungspunkten vorzuziehen sein.

Die Streuung, die kalorimetrische Messungen in der Nähe von Umwandlungspunkten zeigen [vgl. z. B. Fig. 4 und 5 in (3)], können nach den obigen Feststellungen außer durch Verunreinigungen auch durch schlechten Temperaturausgleich im Kondensat erklärt werden.

Nach der Verbesserung der bisherigen Meßmethoden an den Tripelpunkten von Sauerstoff und Stickstoff, durch die eine leichte und genaue Reproduzierbarkeit der Schmelzpunkte von Sauerstoff und Stickstoff erreicht wird, eignen sich diese Punkte ausgezeichnet als Fixpunkte der Temperaturskala.

Über die neuen Anschlußmessungen, die die oben angeführten Temperaturen von 54,24 bzw. 63,09° abs. ergaben, wird in einer besonderen Arbeit von F. Henning und J. Otto in diesen Annalen berichtet werden. Die Genauigkeit des Anschlusses an das Heliumthermometer wird beim Sauerstofftripelpunkt zu $\pm$ 0,04°, bei dem des Stickstoffs zu 0,01° angegeben.

Hr. Prof. F. Henning hat diese Untersuchung durch seine Mitwirkung bei den gleichzeitigen Dampfdruck- und Temperaturmessungen und durch seine Ratschläge in dankenswerter Weise gefördert.

Zusammenfassung

Die Umstände, die eine starke Streuung bei Tripelpunktstemperaturmessungen kondensierter Gase verursachen, werden eingehend untersucht. Als besonders wichtig erweist es sich, den an und für sich schlechten Temperaturausgleich im Kondensat sowie den Wärmeaustausch zwischen Thermometer und Kondensat zu verbessern; ein für diese Zwecke besonders geeignetes Widerstandsthermometer wird beschrieben. In einem besonderen Thermostaten können die Schmelzpunkte von Sauerstoff und Stickstoff auf $\pm 0{,}002^0$ genau leicht reproduziert werden; beim Erstarren liegen die Temperaturen und die entsprechenden Dampfdrucke bis zu $0{,}03^0$ tiefer als beim Schmelzen. Infolge ihrer Eignung zur Eichung von Widerstandsthermometern wurden die absoluten Temperaturen der Schmelzpunkte mit Hilfe des Gasthermometers neu bestimmt. Es ergaben sich für den Sauerstoffschmelzpunkt $T = 54{,}24 \pm 0{,}04^0$ abs. und der Dampfdruck zu $1{,}20 \pm 0{,}05$ mm Hg; für Stickstoff $T = 63{,}09 \pm 0{,}01^0$ abs. bzw. $p = 93{,}91 \pm 0{,}05$ mm Hg. Auf die Bedeutung der gefundenen experimentellen Maßnahmen zur Verbesserung des Temperaturausgleichs für kalorimetrische und Dampfdruckmessungen wird hingewiesen.

Literatur

1) W. H. Keesom u. K. Onnes, Comm. Leid. 149a.
2) A. Eucken, Verh. Phys. Ges. **18**. S. 4. 1915.
3) K. Clusius, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **3**. S. 41. 1929.
4) H. v. Siemens, Ann. d. Phys. **42**. S. 871. 1913.
5) G. Holst, Comm. Leid. 148a.
6) P. G. Cath, Comm. Leid. 152d.
7) K. Onnes u. C. A. Crommelin, Comm. Leid. 121c.
8) F. Henning, Ztschr. f. Phys. **40**. S. 775. 1927.
9) W. F. Giauque u. H. L. Johnston, Journ. Am. Chem. Soc. **51**. S. 2300. 1929.
10) E. L. Skau u. H. F. Meier, Journ. Am. Chem. Soc. **51**. S. 3517. 1929.
11) E. Justi, Ann. d. Phys. [5] **9**. S. 570. 1931.

(Eingegangen 6. Juni 1931)

Systematische Untersuchungen über den Einfluß gasadsorbierter Oberflächenschichten auf die optischen Konstanten von Quecksilber[1]

Von Elsbeth Herschkowitsch

(Mit 5 Figuren)

Inhalt: I. Einführung § 1. — II. Methodisches: § 2. Die optischen Meßmethoden; § 3. Die Jaminsche Methode. — III. Versuchsanordnung: § 4. Vakuumapparatur; § 5. Optik. — IV. Justierung und Eichung: § 6. Justierung; § 7. Eichung. — V. Experimentelle Ausführung: § 8. Herstellung des reinen und des gasbedeckten Quecksilberspiegels; § 9. Gang der Messung, Fehler. — VI. Ergebnisse: § 10. Allgemeines; § 11. Zeitlicher Verlauf des Δ-Effektes; § 12. Die Δ-Effekte; § 13. Reversibilität des Δ-Effektes; § 14. Zusammenfassung und Diskussion.

I. Einführung

§ 1. Die Abweichungen der optischen Erscheinungen an reflektierenden Körpern von der Theorie sind seit 1815 Gegenstand der theoretischen und experimentellen Forschung gewesen. Nachdem schon Brewster auf die elliptische Polarisation des an Isolatoren reflektierten Lichtes hingewiesen hatte, wurde durch zahlreiche Messungen[2]) auch an Metallen[3]) das Vorhandensein von systematischen Abweichungen gegenüber der Theorie außer Zweifel gestellt. Jedoch lieferten erst neuere

1) Auszug aus der Jenaer Dissertation.

2) H. Magnus, Pogg. Ann. **121**. S. 186. 1864; G. Quincke, Pogg. Ann. **127**. S. 199. 1866; W. Wernicke, Wied. Ann. **25**. S. 203. 1865.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. **128**. S. 561. 1866; J. Conroy, Proc. Roy. Soc. **31**. S. 500. 1881; H. Fizeau, Ann. de Chim. et de Phys. **63**. S. 385. 1861; P. Glan, Wied. Ann. **11**. S. 449. 1880; R. Sissingh, Arch. Neérl. **20**. S. 230. 1866; Th. Des Coudres, Inaug.-Diss. 1887 (Berlin); Lord Rayleigh, Phil. Mag. [5] **33**. S. 1. 1892; P. Glan, Wied. Ann. **7**. S. 640. 1887; **47**. S. 252. 1892; W. Wernicke, Wied. Ann. **51**. S. 448. 1894; P. Drude, Wied. Ann. **50**. S. 593. 1893.

Arbeiten[1]) aus dem Physikalischen Institut der Universität Amsterdam über den Einfluß gasadsorbierter Schichten (Luft und Wasserstoff) auf die optischen Konstanten von Quecksilber und die Untersuchungen von Minor[2]), Pfestorf[3]) und Hauschild[4]) an Politurschichten auf Metallen reproduzierbare quantitative Resultate.

Diese Abweichungen wurden schon von Seebeck[5]) auf den Einfluß von Oberflächenschichten zurückgeführt. Drude[6]) und seinen Vorgängern[7]) gelang es, diesen Einfluß rechnerisch zu erfassen. Drudes Resultate stehen qualitativ in Übereinstimmung mit den Messungen. Spätere Rechnungen[8]) stützen sich entweder auf Drudes Formeln, die eine isotrope Übergangsschicht voraussetzen, oder berücksichtigen auch eine eventuelle Anisotropie der Schicht.[9]) Dagegen führt die neueste Theorie von H. Schulz und H. Hanemann[10]) die Erscheinungen, die den Oberflächenschichten zugeschrieben wurden, auf „Verteilungsanisotropieen" zurück, d. h. auf die kristallinische Struktur der Metalloberfläche.

In die Formeln von Drude[11]) für den Fall einer durchsichtigen Übergangsschicht auf Metall geht der längs der Normalen variable Brechungsexponent der Schicht ein. Sie liefern insbesondere für die Zunahme der Phasendifferenz (gerechnet

---

1) J. J. Haak, Arch. Neérl. [3a] **6**. S. 198. 1923; C. A. Reeser, Arch. Neérl. [3a] **6**. S. 225. 1923; J. Ellerbroek, Arch. Neérl. [3a] **10**. S. 42. 1927; R. Sissingh, Arch. Neérl. [3a] **8**. S. 142. 1924.

2) R. S. Minor, Ann. d. Phys. **10**. S. 581. 1903.

3) G. Pfestorf, Ann. d. Phys. **81**. S. 996. 1926.

4) H. Hauschild, Ann. d. Phys. **63**. S. 816. 1920.

5) A. Seebeck, Pogg. Ann. **20**. S. 39. 1830.

6) P. Drude, Wied. Ann. **36**. S. 532, 865. 1889; **39**. S. 480, 502. 1890; **43**. S. 126. 1891.

7) L. Lorenz, Pogg. Ann. **111**. S. 460. 1360; Van Rijn van Alkemade, Wied. Ann. **20**. S. 221. 1883.

8) J. Th. Großmuller, Arch. Neérl. (3a) **8**. S. 154. 1924; Phys. Ztschr. **28**. S. 88. 1927; H. Hauschild, Ann. d. Phys. **63**. S. 816. 1920.

9) O. Lummer u. K. Sorge, Ann. d. Phys. **61**. S. 325. 1920; M. Volke, Ann. d. Phys. **31**. S. 609. 1910; R. Kynast, Ann. d. Phys. **22**. S. 726. 1907. H. Schulz, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**. S. 384. 1924.

10) H. Schulz u. Hanemann, Ztschr. f. Phys. **22**. S. 204. 1924.

11) P. Drude, Wied. Ann. **39**. S. 480, 502. 1890.

als Phasen*verzögerung* der zur Einfallsebene parallelen Komponente zur senkrechten) stets einen positiven Wert.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, durch Verwendung moderner optischer Methoden und Einhaltung reinster Versuchsbedingungen endgültige quantitative Resultate für den Einfluß gasadsorbierter Schichten auf die optischen Konstanten von Quecksilber zu liefern. Gleichzeitig wurden die Untersuchungen systematisch auf eine Reihe chemisch verschiedenartiger Gase ausgedehnt, um von optischer Seite her einen Beitrag zur spezifischen Adsorptionsfähigkeit der Gase zu liefern.

II. Methodisches

§ 2. Die optischen Meßmethoden

Die Ausmessung einer elliptisch polarisierten Lichtwelle umfaßt neben der Bestimmung des Umlaufssinnes der Ellipse die Messung zweier der vier Bestimmungsstücke ψ, Δ, γ, ε. ψ

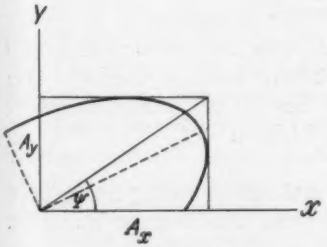


Fig. 1

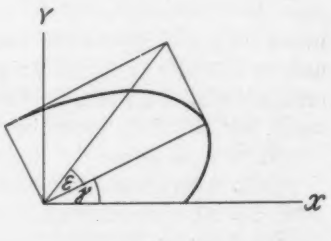


Fig. 2

(das Azimut der wiederhergestellten Polarisation, Fig. 1) und Δ (die Phasenverzögerung) bestimmen den Polarisationszustand der Welle gemäß den Formeln für den Lichtvektor:

$$E_x = A_x e^{i(\omega t - \Delta_1)},$$
$$E_y = A_y e^{i(\omega t - \Delta_2)},$$
$$\Delta = \Delta_2 - \Delta_1,$$
$$\operatorname{tg} \psi = \frac{A_y}{A_x}.$$

γ und ε sind die geometrischen Bestimmungsstücke der Ellipse (Fig. 2) und können aus ψ und Δ berechnet werden.

Jede Messung einer elliptisch polarisierten Welle umfaßt zwei Operationen:

I. Die Kompensation.

II. Die Messung.

Die gebräuchlichen Methoden lassen sich einteilen nach der Art der Ausführung jeder der beiden Operationen.

Die Messung selbst erstreckt sich auf zwei der vier Bestimmungsstücke, von denen das eine (Δ oder γ) am elliptisch polarisierten Licht selbst, das andere (ψ oder ε) nach der Kompensation (Umwandlung des elliptisch polarisierten Lichtes in lineares) gemessen wird. Die Messung kann ausgeführt werden durch Einstellung entweder auf Intensitätsminimum (Dunkelheit) oder auf Intensitätsgleichheit (Halbschatten).

Als Kompensator dient fast immer eine senkrecht zum Strahlengang orientierte doppelbrechende Kristallplatte. Eine solche hat zwei veränderliche Parameter, ihre optische Dicke und das Azimut ihrer Hauptschwingungsrichtungen. Je nachdem, ob der eine oder andere Parameter veränderlich ist, kann man die Methoden nach der Art der Kompensation einteilen in solche mit Kompensator fester Dicke (und variablem Azimut) und in solche mit festen Azimut (und variabler Dicke). Wir erhalten also folgendes Schema für die Einteilung der Meßmethoden elliptisch polarisierten Lichtes:

I. Kompensation
   1. Kompensator variablen Azimuts (Messung von γ und ε)
   2. Kompensator variabler Dicke (Messung von Δ und ψ).

II. Messung.
   1. Einstellung auf Dunkelheit
   2. Einstellung auf Halbschatten.

Die Methoden unter II, 1 stehen an Genauigkeit denen unter II, 2 um das 10—30 fache nach und scheiden deshalb hier von vornherein aus. Die Methoden unter I, 2, zu denen die von Jamin und Voigt gehören, haben gegenüber denen von I, 1 (De Sénarmont, MacCullagh Stokes, Tool, Brace) den Vorteil unbeschränkten Meßbereiches, stehen ihnen aber an Genauigkeit nach. Die Möglichkeit, den Bereich der Messung durch einen Zusatzkompensator auf die zu erwartenden kleinen Änderungen der optischen Konstanten unter dem Einfluß der gasadsorbierten Schichten zu beschränken und die

Messungen dadurch in den Anwendungsbereich der genaueren Methoden I, 1 zu bringen, bot experimentelle Schwierigkeiten. Es wurde daher die Jaminsche Methode, die unter I, 2 fällt, gewählt. Durch präziseste Justierung und eine kleine Abänderung (vgl. § 9) des gebräuchlichen Schemas der Messung gelang es, diese Methode den Methoden unter I, 1 an Genauigkeit gleichwertig zu machen. Die so erreichte Genauigkeit erwies sich als vollkommen ausreichend.

§ 3. Die Jaminsche Methode

Die Theorie[1]) der Methode sei hier kurz skizziert. Als Kompensator dient bei der Jaminschen Methode ein Babinet-Soleil, der gleichzeitig — in Verbindung mit einer Glimmer-Halbschattenplatte nach Szivessy — zur Messung der Phasenverzögerung Δ benutzt wird. Zur Messung des Azimuts ψ der wiederhergestellten Polarisation findet die Nakamura-Halbschattenplatte Verwendung.

Die H.-S.-Platte nach Szivessy ist eine parallel zu den optischen Achsen geschnittene Glimmerplatte, die nur eine Gesichtsfeldhälfte bedeckt. Die Nakamuraplatte ist eine planparallele Platte, die aus einem rechts- und linksdrehenden Zwillingsquarz senkrecht zur optischen Achse geschnitten ist.

Durchsetzt das Licht mit dem Polarisationszustand Δ, ψ (bezogen auf die Hauptschwingungsrichtungen des Babinet-Soleil) nacheinander Kompensator, Glimmerplatte (deren schnellere Schwingungskomponenten das Azimut 0^0 haben) und Analysator im Azimut α, so ist die Intensität in den beiden Gesichtsfeldhälften gegeben durch:

$$2J_1 - 1 = \cos 2\psi \cos 2\alpha + \sin 2\psi \sin 2\alpha \cos(\Delta + \varphi),$$

$$2J_2 - 1 = \cos 2\psi \cos 2\alpha + \sin 2\psi \sin 2\alpha \cos(\Delta + \varphi + \delta),$$

worin φ die Phasenverzögerung des Kompensators, δ die der Glimmerplatte ist. Die Intensität des einfallenden Lichtes ist gleich 1 gesetzt.

---

1) G. Szivessy, Hdbch. d. Phys. **19**, S. 953. 1928; G. Szivessy u. Cl. Münster, Ztschr. f. Phys. **53**. S. 13. 1929; G. Szivessy u. Cl. Münster, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 357. 1928; G. Szivessy, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**. S. 271. 1919; G. Szivessy, Ztschr. f. Instrkd. **46**. S. 454. 1926.

Halbschatten tritt ein, wenn $J_1 = J_2$, also wenn

$$\varphi_1 = -\Delta - \frac{\delta}{2} + n\pi .$$

Die H.-S.-Empfindlichkeit berechnet sich nach der Formel

$$h = \frac{C}{J_0}\left|\left(\frac{\partial J_1}{\partial \varphi}\right)_0 - \left(\frac{\partial J_2}{\partial \varphi}\right)_0\right|$$

bis auf den unerheblichen Faktor C zu

$$h = \left|\frac{\sin 2\psi \sin 2\alpha \sin\frac{\delta}{2}}{1 + \cos 2\psi \cos 2\alpha + (-1)^n \sin 2\psi \sin 2\alpha \cos\frac{\delta}{2}}\right| .$$

Maximum der Empfindlichkeit tritt ein für

$$\alpha = \psi \pm \frac{\pi}{2},$$

d. h. wenn die Polarisationsebene des Analysators gekreuzt ist zur Ebene der wiederhergestellten Polarisation. Dann ist

$$h = \left|\frac{\sin\frac{\delta}{2}}{1 - (-1)^n \cos\frac{\delta}{2}}\right| ,$$

also für n gerade

$$h = \left|\operatorname{ctg}\frac{\delta}{4}\right| ,$$

für n ungerade

$$h = \left|\operatorname{tg}\frac{\delta}{4}\right| .$$

Um die Empfindlichkeit h möglichst groß zu machen, ist also im ersten Falle δ möglichst nahe an $4k\pi$, im zweiten Falle nahe an $2\pi + 4k\pi$ zu wählen. Um ein für einen möglichst großen Wellenlängenbereich empfindliches Glimmerplättchen zu haben, wählt man δ möglichst klein ($k \approx 0$), wodurch große Empfindlichkeit für gerade n gewährleistet wird. Die empfindlichen H.-S.-Stellungen liegen also bei

$$\varphi_1 = -\Delta - \frac{\delta}{2} + 2n\pi ,$$

wenn die Gl.-Pl. das Azimut Null hat. Dreht man sie ins Azimut 90°, so liegen die empfindlichen H.-S.-Stellungen bei

$$\varphi_2 = -\Delta + \frac{\delta}{2} + 2n\pi .$$

Stellt man also den Kompensator auf H.-S. ein, das eine Mal, wenn die H.-S.-Platte im Azimut 0°, das andere Mal, wenn sie im Azimut 90° steht, so erhält man zwei H.-S.-Stellungen des Kompensators bei

$$\varphi_1 = -\Delta - \frac{\delta}{2} + 2n\pi,$$

$$\varphi_2 = -\Delta + \frac{\delta}{2} + 2n\pi.$$

Nimmt man zwei benachbarte H.-S.-Stellungen (gleiches n), so ist die Phasendifferenz der Gl.-Pl. gegeben durch

$$\delta = \varphi_2 - \varphi_1$$

und die Kompensationsstellung durch

$$\varphi_0 = \tfrac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2).$$

Stellt man die Gl.-Pl. statt ins Azimut 0° bzw. 90° in ein beliebiges Azimut ω ein, so ist in den obigen Formeln δ zu ersetzen durch $\bar{\delta}$, wobei $\bar{\delta}$, die effektive Phasendifferenz der Gl.-Pl., gegeben ist durch

$$\operatorname{tg}\frac{\bar{\delta}}{2} = \cos 2\omega \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}.$$

Nach der Kompensation durch Nachstellung des Kompensators auf φ_0 wird ψ mit Hilfe der Nakamuraplatte gemessen. Die beiden H.-S.-Intensitäten sind:

$$2J_{1,2} - 1 = \cos 2(\alpha - \psi \pm \varrho).$$

Halbschatten ($J_1 = J_2$) tritt ein für

$$\alpha = \psi \pm \frac{\pi}{2},$$

d. h. wenn der Analysator gegen das Azimut der wiederhergestellten Polarisation gekreuzt ist (was zugleich die empfindlichste H.-S.-Stellung für die Δ-Messung ist). Die Empfindlichkeit ist

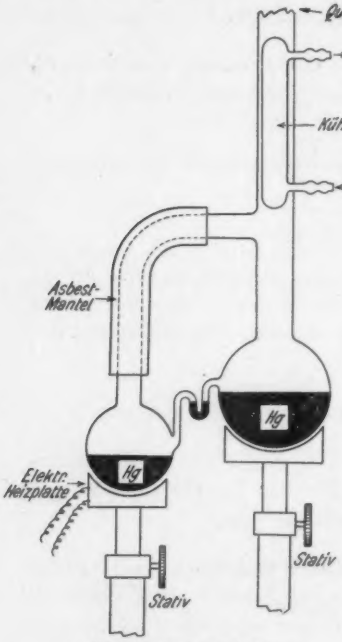
$$h = 2\,|\operatorname{ctg}\varrho\,|.$$

Die drehende H.-S.-Platte muß also möglichst dünn gewählt werden.

III. Versuchsanordnung

§ 4. Vakuumapparatur

Während der Messungen wurde das Vakuum (10^{-5} mm) durch eine Quarz–Quecksilberpumpe aufrecht erhalten. Diese war mit dem Hauptgefäß verblasen, um die Fettdämpfe der Hähne und Schliffe von ihm fernzuhalten.



Destillationsvorrichtung

Fig. 3

Das erforderliche Vorvakuum wurde durch eine Stahlpumpe erzeugt, der wiederum als Vorpumpe eine Leybold'sche Ölpumpe diente. Bei Beginn der Messungen wurde die Stahlpumpe abgeschaltet, so daß die Hauptapparatur vor allen Erschütterungen geschützt blieb.

Der Druck in der Apparatur wurde mit einem verkürzten Mac Leodmanometer gemessen.

Mittelpunkt der Apparatur war das Hauptgefäß, in dem das zu untersuchende Hg sich befand. Es bestand aus einer Glaskugel (Jenaer Glas) von 10 cm Durchmesser, die auf einem verstellbaren Stativ ruhte. Seitlich waren zwei Fensterrohre von je 10 cm Länge angeschmolzen, die mit gut planparallelen Fenstern abgeschlossen waren. Die Fenster waren verblasen, um jede Verunreinigung der Hg-Oberfläche durch Dämpfe von Dichtungsmitteln zu vermeiden.

Da es fast ausgeschlossen ist, die Fenster spannungsfrei anzuschmelzen, wurden sie möglichst groß gewählt (3 cm²)

und für den Strahlengang ein fast homogener Ausschnitt ausgeblendet.

Das Hauptgefäß war mit einem tieferliegenden Destillationsgefäß durch einen siphonartigen Ablauf in der erforderlichen Quecksilberspiegelhöhe verbunden (vgl. Fig. 3). Beim Destillieren erneuerte sich die Oberfläche des Hg-Spiegels durch Überlaufen ins Destillationsgefäß dauernd. Das Destillationsgefäß wurde elektrisch geheizt. Der Hg-Dampf, der durch einen Isoliermantel aus Asbest vor Abkühlung geschützt war, kondensierte am Kühlspalt in das Hauptgefäß.

Als Quecksilber wurde Hg purissium bidestillatum benutzt, das von der Firma E. Merck-Darmstadt bezogen war. Es wurde darauf geachtet, daß sich in den Pumpen nur ganz reines Hg befand.

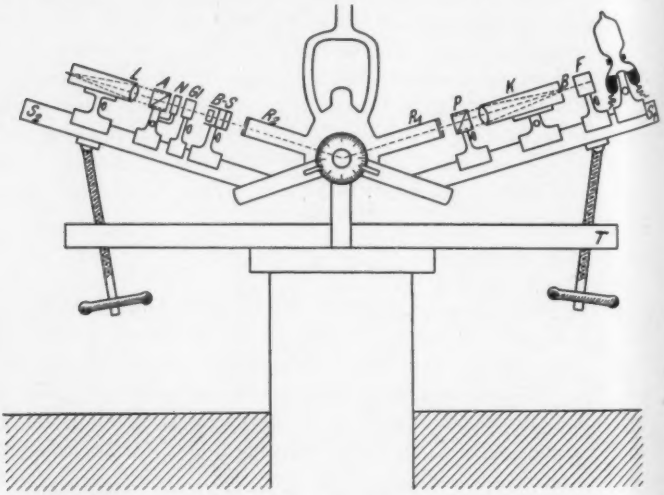
§ 5. Optik

Die Optik ruhte auf einem Betonpfeiler von 1 m² Bodenfläche, der, vom Gebäude isoliert, in den Erdboden eingelassen war. Der Pfeiler war von einer gußeisernen Platte bedeckt, auf der ein 2 m langer Eisenträger T montiert war (Fig. 4). Mit ihm verbunden waren zwei drehbare Reiterschienen S_1 und S_2, auf denen die Optik aufgebaut war. Die Schienen waren mit einem Gelenk G auf zwei Spindeln gestützt, die in den Eisenträgern liefen.

Als Lichtquelle diente eine Hg-Bogenlampe, deren Licht durch einen Zeiss-Monochromatfilter für Hg-Licht monochromatisiert wurde. Die Eichung wurde ausgeführt in drei Wellenlängen: λ 5769—90, λ 5461, λ 4359, die Messungen selbst nur im grünen Licht (λ 5461).

Dicht hinter dem Filter war die kreisförmige Blende eines Kollimators K, der das Licht parallel machte. Vor dem Fensterrohr R_1 befand sich der Polarisator P, hinter R_2 der Babinet-Soleil, dessen Optik von der Firma Dr. Steeg & Reuter geliefert war. Der Keilwinkel des Kompensators betrug 30′. Das Gehäuse und die Mechanik dazu wurden in der Werkstatt des hiesigen Institutes mit Hinblick auf möglichst viele Freiheitsgrade der Justierung sehr präzise angefertigt. Das Gehäuse des Kompensators, mit dem der bewegliche Keil verbunden war, war in drei Richtungen mit Fein-

einstellung justierbar; relativ zum Gehäuse konnte die planparallele Quarzplatte mit aufgesprengtem Keil durch drei Justierschrauben in zwei Richtungen fein eingestellt werden. Diese Art der Montierung hat sich bei den Versuchen sehr gut bewährt. Die Kompensatortrommel war in 100 Teile ge-



Aufbau der Optik
Fig. 4

teilt, von denen jeder einer Phasendifferenz von $7{,}39 \cdot 10^{-4} 2\pi$ entsprach (für λ 5461). 200 T.-T. führten den Keil um einen Skalenteil = 1 mm weiter.

Die Glimmer-Halbschattenplatte (Gl) verdanke ich der Firma Bernhard Halle-Berlin. Ihre Phasendifferenz (für λ 5461) betrug $\delta = 0{,}038 \cdot 2\pi$. Die Gl.-Pl. war mit Kanadabalsam zwischen zwei spannungsfreie Deckgläschen gekittet und in einem Teilkreis drehbar.

Die Nakamuraplatte *N*, die von der Firma Dr. Steeg & Reuter geliefert war, hatte ein Drehvermögen $\varrho = \pm 2^{0}\ 40{,}5'$. Die drehende H.-S.-Platte konnte durch einen einfachen Handgriff aus dem Strahlengang gedreht werden. Der Analysator war ein Nikol gleicher Ausführung wie der Polarisator. Wie

dieser war er in einem Teilkreis mit Mikrometerfeintrieb und Nonius angebracht, an dem noch 1′ ablesbar war.

Auf die Trennungslinien der beiden H.-S.-Platten wurde mit der Lupe L scharf eingestellt, in deren Brennpunkt sich eine Blende für das beobachtende Auge befand.

IV. Justierung und Eichung

§ 6. Justierung

Das Hauptgefäß wurde so justiert,

1. daß der gemeinsame Drehpunkt der Schienen in die Quecksilberoberfläche fiel,

2. daß die Achsen der Fensterrohre beide in die vertikale Drehebene der Schienen fielen

3. und daß die Achsen der Fensterrohre gleiche Winkel mit der Horizontalen bildeten.

Nachdem die Kollimatorblende (im grünen Licht) genau fokussiert war, wurde der Kollimator auf der Einfallsschiene so fixiert, daß seine optische Achse parallel zu ihr verlief. Die Schienen wurden so gedreht, daß der einfallende Strahl das Fensterrohr zentral durchsetzte und der reflektierte ein parallel zur Ausfallsschiene justiertes Fernrohr voll ausleuchtete. Der Einfallswinkel wurde mit einem Theodoliten zu 69° 43′ bestimmt ($\pm$ 1′). Alle optischen Flächen (Nikols, Kompensator, Glimmerplatte, Nakamuraplatte) wurden durch Autokollimation senkrecht zum Strahlengang gestellt.

Die Hauptschwingungsrichtungen der Gl.-Pl. wurden durch Drehen der Gl.-Pl. zwischen gekreuzten Nikols ermittelt. Nach der Formel (vgl. § 3)

$$\operatorname{tg}\frac{\delta}{2} = \cos 2\omega \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}$$

tritt Halbschatten ($\delta = 0$) ein, wenn $\omega = 45°$ (135°), bezogen auf den Polarisator. Wenn dieser unter 45° stand, legten die beiden H.-S.-Stellungen die Hauptlagen der Gl.-Pl. fest.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Justierung des Babinet-Soleil gelegt. Nachdem der eine Teil des Kompensators (planparallele Platte mit aufgesprengtem Keil) entfernt war, konnte der bewegliche Teil für sich durch Neigen und Schwenken des Gehäuses justiert werden. Erst danach wurde der feste

Keil wieder eingebracht und relativ zum Gehäuse justiert. Auf diese Weise konnte der Kompensator nicht nur im ganzen, sondern auch in sich sehr genau justiert werden. Nach der Justierung deckten sich die Hauptschwingungsrichtungen der beiden Kompensatorteile und standen im Azimut 0^0 und 90^0.

Auch diese Justierung wurde zur Erreichung höherer Genauigkeit durch Einstellung auf Halbschatten vorgenommen. Sie ist daher den üblichen Methoden an Empfindlichkeit überlegen. Als H.-S.-Platte diente die Nakamuraplatte, die mit dem Kompensator zwischen gekreuzte Nikols im Azimut 0^0 bzw. 90^0 gebracht wurde.

§ 7. Eichung

Die Einstellung des Polarisators in das Azimut 45^0 und die Kreuzung der Nikols wurden in der üblichen Weise vorgenommen. Der Fehler der Einstellung konnte durch Einstellung auf Halbschatten (Nakamuraplatte) auf 1′ heruntergedrückt werden.

Der Kompensator wurde in drei Wellenlängen λ 5769—90, λ 5461, λ 4359 mit Hilfe der Glimmer-H.-S.-Platte geeicht. Als Anfang der Periode wurde die absolute Nullstellung des Kompensators gewählt. Die Eichung geschah in der Weise, daß am Anfang und Ende der Periode auf H.-S. der Gl.-Pl. eingestellt wurde, während diese einmal im Azimut 0^0, das andere Mal im Azimut 90^0 stand. Aus den so gefundenen vier Werten konnte für jede Wellenlänge der Wert eines Trommelteils und die optische Dicke δ der Gl.-Pl. bestimmt werden. Jede Ablesung wurde als Mittel aus 80 Messungen ermittelt. Die so gefundenen 12 Werte (vier für jede Wellenlänge) wurden mit Benutzung der fünf zwischen ihnen bestehenden Bedingungsgleichungen ausgeglichen (Ausgleich bedingter Beobachtungen ungleicher Genauigkeit).[1]) Auf die Benutzung der Dispersionsbeziehungen wurde verzichtet, da die von F. Martens[2]) angestellten Messungen an Genauigkeit den meinen nicht gleichkamen.

---

1) E. Hegemann, Ausgleichungsrechnung. B. G. Teubner 1919.
2) F. Martens, Ann. d. Phys. 6. S. 628. 1901.

Als Wert t eines Trommelteils und als optische Dicke δ der Gl.-Pl. wurde für λ 5461, in welcher Wellenlänge die Messungen später ausgeführt wurden, ermittelt:

$$t = 7{,}3896 \cdot 10^{-4}\, 2\pi \quad \text{und}$$
$$\delta = 51{,}44 \text{ T. T.} = 0{,}03801 \cdot 2\pi .$$

Einer Vergrößerung der Ablesung an der Kompensatortrommel entsprach eine Vergrößerung der *kompensierten* Phasendifferenz (gerechnet als Phasenverzögerung der zur Einfallsebene parallelen Komponente gegen die senkrechte).

V. Experimentelle Ausführung

§ 8. Herstellung des reinen und des gasbedeckten Quecksilberspiegels

Zu Beginn jeder Meßreihe wurde die Oberfläche des Hg-Spiegels durch halbstündige Destillation erneuert. Während dieser Zeit destillierte ein Mehrfaches des Inhalts des Hauptgefäßes über und floß durch das Rücklaufrohr in das Destillationsgefäß zurück. Dadurch war garantiert, daß die Hg-Oberfläche völlig erneuert wurde. Während des Destillierens liefen die Pumpen, um okkludierte Gasreste abzusaugen.

Vor jedem Wechsel des Gases wurde die gesamte Glasapparatur mehrere Stunden bei laufenden Pumpen ausgeheizt, um die am Glase haftenden Gasreste zu entfernen. Nach Beendigung der Versuche mit Wasserstoff wurde die besonders hartnäckig anhaftende Wasserstoffhaut vor dem Ausheizen durch Glimmentladung abgelöst.

Nach der Destillation wurden bei laufenden Pumpen jedesmal die Fenster gründlich ausgeheizt.

Mit der Gaszuleitung stand das Hauptgefäß durch einen quecksilbergedichteten Hahn in Verbindung.

Zur Trocknung wurden die Gase durch ein 2 m langes mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr geleitet, Wasserstoff außerdem noch durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Acetylen wurde mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Neon wurden aus Bomben entnommen. Geringe Beimengungen von Fremdgasen konnten bedenkenlos in Kauf genommen werden, da, wie Kontrollversuche zeigten, ein Effekt bei Partialdrucken von

10^{-2} Atm. innerhalb meiner Meßzeiten bestimmt noch nicht wahrnehmbar ist.

Acetylen wurde aus Calciumcarbid gewonnen und vor der Trocknung mittels Durchleitung durch eine gesättigte Kaliumpermanganatlösung gereinigt.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch dargestellt, nach der Trocknung in einem Vorratsgefäß aufgefangen und von da aus in die Apparatur eingelassen.

Gemessen wurde Luft unter Atmosphärendruck, alle anderen Gase unter einem Druck von 57 cm Hg.

§ 9. Gang der Messung. Fehler

Die übliche Art des Meßverfahrens nach Jamin wurde in der vorliegenden Arbeit etwas modifiziert. Während gewöhnlich die H.-S.-Stellung des Kompensators für zwei Azimute der Gl.-Pl. (0^0 und 90^0) gemessen und der Kompensator in das arithmetische Mittel aus beiden Messungen nachgestellt wird, wurde hier die Gl.-Pl. dauernd im Azimut 90^0 belassen und zur Kompensation die aus den Eichungsmessungen sehr genau bekannte halbe Differenz der üblichen zwei Messungen, die konstant gleich $\delta/2$ ist, addiert (vgl. dazu auch § 3).

Durch diese Modifikation wurde gegenüber dem üblichen Schema der Jaminschen Methode eine Abkürzung der Messung mit gleichzeitiger Steigerung der Genauigkeit erreicht.

Zu Beginn der Messung wurde die Nakamuraplatte aus dem Strahlengang gedreht und die Gl.-Pl. auf die Ausfallsschiene gebracht. Durch Drehen an der Kompensatortrommel wurde auf H.-S. der Gl.-Pl. eingestellt.

Zu dem Mittel aus zehn so gewonnenen Kompensatorablesungen wurde die Kompensationsstellung des Babinetsoleil durch Addition von $\delta/2$ (δ = Phasendifferenz der Gl.-Pl.) berechnet und eingestellt. $\delta/2$ mußte *zugeschlagen* werden, weil die H.-S.-Stellung durch Drehung der Gl.-Pl. um 90^0 nach größeren Trommelablesungen hin verschoben wurde.

Dann wurde die Gl.-Pl. von der Schiene genommen und die Nakamuraplatte in den Strahlengang gebracht. Durch Drehen an der Mikrometerschraube des Analysators wurde auf H.-S. der Nakamuraplatte eingestellt und die H.-S.-Stellung des Analysators wiederum aus zehn Messungen gemittelt.

Der Analysator wurde für die Kompensatoreinstellung der nächsten Meßreihe in der so gefundenen H.-S.-Stellung belassen, weil für diese Stellung des Analysators (gekreuzt zur Polarisationsebene des kompensierten Lichtes) die Einstellung des Kompensators auf H.-S. der Gl.-Pl. am empfindlichsten ist (vgl. § 3).

Das Schema einer Messung ist in § 10 wiedergegeben.

Der Fehler einer Meßreihe wurde in der bekannten Weise aus der Fehlerquadratsumme ermittelt. Der mittlere Fehler (des Mittels aus zehn Messungen) von Δ betrug $0{,}7–2{,}0 \cdot 10^{-1}$ T.-T., entsprechend einem Fehler von $0{,}5–1{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$, und war im Durchschnitt

$$\mu_\Delta = 1{,}2 \cdot 10^{-1} \text{ T.-T.} = 0{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi.$$

In der Literatur wird die Genauigkeit von Δ bei der Jaminschen Methode angegeben mit $1—5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$.

Der Fehler von ψ war

$$\mu_\psi = 1',$$

übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur.

Da die Änderung von Δ durch die adsorbierten Gasschichten im Mittel 4,5 T.-T. betrug, ist der Meßfehler von Δ nur etwa 3 Proz. des Effektes, dagegen ist die Größenordnung der gemessenen ψ-Änderung von der des Fehlers.

Aus den Fehlern von Δ und ψ berechnen sich die Fehler der optischen Konstanten n und $\varkappa$ zu

$$\mu_n = 1{,}2 \cdot 10^{-2} = 0{,}8 \text{ Proz.},$$
$$\mu_\varkappa = 0{,}7 \cdot 10^{-2} = 0{,}2 \text{ Proz.}$$

Bei den Messungen aus dem Amsterdamer Institut, die bis jetzt auf diesem Gebiet die genauesten waren, betrugen die Fehler von Δ und ψ:

	μ_Δ	μ_ψ
J. Ellerbroek	$7{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$	5′
J. J. Haak	$7{,}0—10{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$	20′
C. A. Reeser	$6{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$	9′
Diese Arbeit	$0{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$	1′

VI. Ergebnisse

§ 10. Allgemeines

Wie schon oben bemerkt, fiel nur der Δ-Effekt merklich aus den Fehlergrenzen heraus. Ein ψ-Effekt dagegen war weder nach Richtung noch nach Größe eindeutig festzustellen. Die während einer Meßreihe auftretenden Schwankungen überstiegen fast nie $\pm 3'$. Dieser Effekt fällt einerseits nur wenig aus dem Fehlerbereich heraus, andererseits schien das Azimut der wiederhergestellten Polarisation stark auf Temperaturschwankungen zu reagieren. Die Temperatur konnte während einer Meßreihe nur bis auf 2° C konstant gehalten werden. Nun ist nach Ellerbroek[1]) (für $\lambda = 0{,}56\ \mu$) $\frac{d\psi}{dT} = -0{,}38'$, so daß es unmöglich ist, bei den Änderungen von ψ vom Temperatureinfluß zu abstrahieren. Dagegen ist die Änderung von Δ mit der Temperatur neben dem Effekt zu vernachlässigen.

Das stimmt mit den Ergebnissen der Niederländischen Forscher überein, die, wie bei ihrer Genauigkeit zu erwarten ist, durchweg keinen ψ-Effekt finden.

Der ψ-Effekt, den Reeser[2]) gemessen zu haben glaubt, und der zwischen $6'$ und $10'$ liegt, dürfte wohl nicht real sein, da er selbst seine Genauigkeit (des Mittels aus 16 Messungen) mit $5—9'$ angibt. Im Gegenteil glaube ich durch meine Messungen bewiesen zu haben, daß, wenn ein ψ-Effekt der Oberflächenschichten vorhanden ist, er unterhalb von $3'$ liegen muß. Eine Ausnahme macht nur Acetylen, wo größere Schwankungen bis zu 2° beobachtet wurden. Diese Änderungen waren aber ebenso schwer reproduzierbar wie die von Δ. Gegen ihre Auswertung sprechen dieselben Bedenken, die bei der Deutung des Δ-Effektes bei Acetylen vorgebracht werden müssen (vgl. § 12).

Der Δ-Effekt war immer eindeutig und reproduzierbar. Er betrug im Durchschnitt das 40fache des Fehlers.

Als Bezugspunkt für jede Meßreihe wurde die Messung am frisch destillierten Quecksilber im Vakuum (nach Abkühlung auf Zimmertemperatur) gewählt, also in einem Zustand, bei dem sich bestimmt keine Gasschicht auf dem Quecksilberspiegel befand.

---

1) J. Ellerbroek, Arch. Neérl. (3a) **10**. S. 42. 1927.
2) C. A. Reeser, Arch. Neérl. (3a) **6**. S. 225. 1923.

Es folgen als Beispiel zwei Messungen, von denen die eine an einem durch Destillation und Überlauf frisch hergestellten Hg-Spiegel im Vakuum vorgenommen ist, die andere an demselben Hg-Spiegel, der 47 Std. der Einwirkung von Kohlensäure unter einem Druck von 57 cm Hg ausgesetzt war.

Die Oberflächenschicht vergrößerte die Kompensatorablesung. Das entspricht nach § 7 einer Zunahme von Δ. Die Resultate sind also qualitativ in Übereinstimmung mit der Drudeschen Theorie und mit den Ergebnissen anderer Autoren, soweit sie sich auf bisher schon uutersuchte Gase (Luft und Wasserstoff) beziehen.

$10 \cdot 10 \cdot 9^h$. — Hg 30 Min. destilliert und nach 17 stündiger Abkühlung gemessen (im Vakuum)

Kompensator			Analysator		Δ		ψ	
					+	−	+	−
1	14 Skt.	468	205°	43′	6	4	5	1
2	47,24	78		42	0	2	0	2
3	T.-T.	72		42	0	0	4	2
4		72		49	4	2	3	2
5		76		44	2	0	0	1
6		74		42				
7		70		43	12	8	12	8
8		72		48				
9		70		47	$[\lambda] = +4$		$[\lambda] = +4$	
10		72		44	$[\lambda\lambda] = 80$		$[\lambda\lambda] = 64$	
					$\mu^2 = 8{,}89$		$\mu^2 = 7{,}11$	
	(22,2° C)	472,4	205°	44,4′	$\mu = 3{,}0$		$\mu = 2{,}7$	
		257,2			$M^2 = 0{,}889$		$M^2 = 0{,}711$	
		729,6			$M = 0{,}94$		$M = 0{,}84$	

$12 \cdot 10 \cdot 8^h$. — 57 cm Kohlensäure nach 47 stündiger Einwirkung

Kompensator			Analysator		Δ		ψ	
					+	−	+	−
1	14 Skt.	532	205°	48′	0	2	3	1
2	53,18	32		48	0	4	3	5
3	T.-T.	30		44	4	0	4	1
4		28		40	0	6	4	5
5		36		49	8	2	3	4
6		32		49				
7		32		44	12	14	17	16
8		26		40				
9		30		48	$[\lambda] = -2$		$[\lambda] = +1$	
10		40		41	$[\lambda\lambda] = 140$		$[\lambda\lambda] = 127$	
					$\mu^2 = 15{,}56$		$\mu^2 = 14{,}11$	
	(21,6° C)	531,8	205°	45,1′	$\mu = 3{,}9$		$\mu = 3{,}8$	
		257,2			$M^2 = 1{,}56$		$M^2 = 1{,}41$	
		789,0			$M = 1{,}2$		$M = 1{,}2$	

§ 11. Zeitlicher Verlauf des Δ-Effektes

a) Die Sättigungsgeschwindigkeit

Wie bei allen Sättigungsvorgängen ist auch hier eine exponentielle Abhängigkeit von der Zeit zu erwarten. Haak unterlegt deshalb dem zeitlichen Verlauf die Funktion

$$x_t = x_\infty (1 - e^{-kt})$$

(x_t = Differenz der Kompensatorablesung gegen den Bezugswert) und findet das k — die Sättigungsgeschwindigkeit — durch Aufsuchen derjenigen Exponentialkurve, die sich seinen Meßpunkten möglichst gut anschmiegt. Ich habe statt dessen die allgemeinere Funktion

$$x_t = x_0 + x_\infty (1 - e^{-kt})$$

angesetzt und damit die Wirkung eines zeitunabhängigen Anfangseffektes x_0 miteinbezogen. Für den Defekt gegen den *gemessenen* Sättigungswert $x'_\infty = x_0 + x_\infty$ erhält man

$$\ln (x'_\infty - x_t) = \ln x_\infty - k\,t.$$

Trägt man also $\ln (x'_\infty - x_t)$ als Funktion der Zeit auf, so müssen die Meßpunkte auf einer Geraden liegen, deren negative Steigung das k ergibt. In der Tat lagen die Punkte sehr gut auf einer Geraden, wodurch die exponentielle Abhängigkeit und die Güte der Messungen bestätigt werden konnten. Aus der Steigung der Geraden konnte das k sehr genau ermittelt werden. Haaks Ansatz liefert ihm zu große Werte für k wegen der Nichtberücksichtigung von x_0.

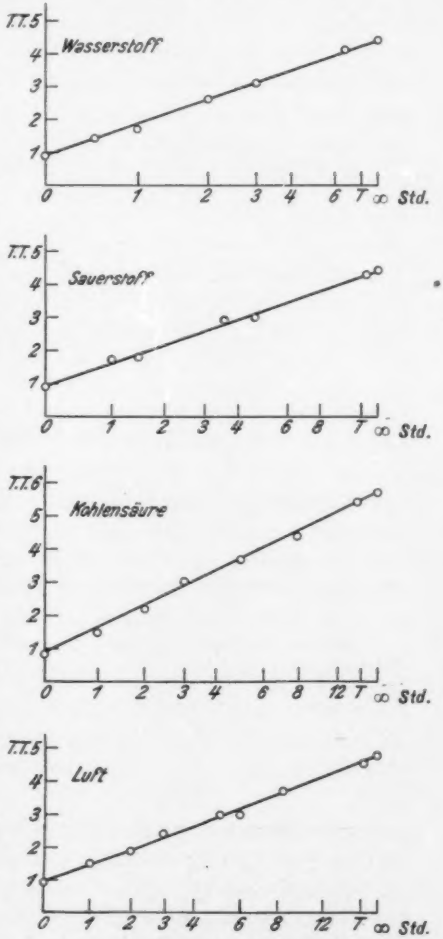
Definiert man die Sättigungszeit T als *die* Zeit, in der der Effekt den Sättigungswert bis auf p-Prozent erreicht hat, so berechnet sich T aus k nach der Gleichung

$$T = \frac{1}{k}(\ln 100 - \ln p).$$

Tabelle 1

	k	T in Stunden
Wasserstoff	0,336	9
Sauerstoff.	0,219	13
Kohlensäure	0,181	17
Luft	0,150	20
Acetylen	—	etwa 12

In Tab. 1 sind für alle untersuchten Gase, soweit sie einen Effekt zeigten, k und T gegeben. Bei der Berechnung von T wurde p zu 5 Proz. angenommen, so daß die Toleranz im Mittel gleich der Fehlerbreite war. Bei Acetylen konnte wegen der mangelhaften Reproduzierbarkeit k nicht scharf ermittelt werden. Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes zeigt, daß sich dem Adsorptionseffekt ein zeitlich viel schneller verlaufender — sehr wahrscheinlich chemischer — Effekt überlagert; ein sehr großer Anfangseffekt läßt das vermuten.



Zeitlicher Verlauf des Δ-Effektes

Fig. 5

b) Der Anfangseffekt

In Fig. 5 ist eine andere Art der Darstellung gewählt. Als Abszisse ist $1 - e^{-kt}$ mit dem wie oben ermittelten k aufgetragen, als Ordinate x_t selbst. Die Geraden schneiden auf der x_t-Achse alle genau gleiche Stücke ab, die dem Anfangseffekt x_0 entsprechen. Dadurch wird unser Ansatz für die Zeitabhängigkeit gerechtfertigt.

Die Konstanz von x_0 macht die Deutung des Anfangs-

effektes als Fenstereffekt wahrscheinlich, d. i. der Anteil des Δ-Effektes, der durch das Verschwinden der akzidentellen Doppelbrechung der Fenster beim Einlassen der Gase entsteht. x_0 ergibt sich aus den Geraden der Fig. 5 zu 0,9 T.-T.; der Fenstereffekt konnte so genauer bestimmt werden, als es durch direkte Beobachtung möglich war. Der *gemessene* Sättigungswert x'_∞ muß um den Fenstereffekt vermindert werden, um den wirklichen (reduzierten) Sättigungswert x_∞ zu erhalten:

$$x_\infty = x'_\infty - x_0 .$$

Die niederländischen Autoren vernachlässigen — bis auf Ellerbroek — den Fenstereffekt. Aus den Kurven von Haak läßt sich das Vorhandensein eines positiven Anfangseffektes mit Sicherheit rekonstruieren.

Die Methode, die Ellerbroek zur Elimination des Fenstereffektes verwendet — er pumpt vor der Messung das Gas bis auf 1 cm Hg wieder zurück — muß, wie wir unten sehen werden (vgl. § 13), (außer bei Wasserstoff) zu falschen Resultaten führen.

§ 12. Die Δ-Effekte

In Tab. 2 sind die reduzierten Endeffekte x_∞ für alle untersuchten Gase gegeben.

Tabelle 2

	x_∞	$\delta\Delta$	$\delta n/n$ in %	$\delta \varkappa/\varkappa$ in %
Wasserstoff . .	3,5 T.-T.	$2{,}6\cdot10^{-3}\cdot2\pi$	2,9	1,2
Sauerstoff . . .	3,5 T.-T.	$2.6\cdot10^{-3}\cdot2\pi$	2,9	1,2
Kohlensäure . .	4,8 T.-T.	$3{,}5\cdot10^{-3}\cdot2\pi$	4,0	1,6
Luft	3,7 T.-T.	$2{,}7\cdot10^{-3}\cdot2\pi$	3,1	1,2
Neon	0,0 T.-T.	—	—	—
Stickstoff . . .	0 T.-T.	—	—	—
Acetylen . . .	etwa 30 T.-T.	etwa $20\cdot10^{-3}\cdot2\pi$	etwa 25	etwa 10

$\delta\Delta$ bedeutet die x_∞ entsprechende Änderung der Phasendifferenz Δ, $\delta n/n$ und $\delta \varkappa/\varkappa$ die prozentuale Änderung der optischen Konstanten.

Zum Vergleich seien (Tab. 3) die Werte der Niederländischen Autoren angeführt (umgerechnet in T.-T. *meines* Kompensators).

Tabelle 3

	Luft	Wasserstoff
Haak	12 T.-T.	—
Ellerbroek	6 T.-T.	3 T.-T.
Reeser	7 T.-T.	—
Diese Arbeit . . .	3,7 T.-T.	3,5 T.-T.

Daß ihre Werte für Luft durchweg zu groß sind, mag erstens an Spuren von Feuchtigkeit liegen, die den Effekt erheblich vergrößern. Ellerbroek findet für feuchte Luft den neunfachen Effekt gegen trockene, ich für feuchtes Acetylen den dreifachen gegen trockenes.

Zweitens kann der Effekt gefälscht werden durch den Einfluß der Dämpfe der Fensterkittung. (Die Fenster waren bei meiner Apparatur angeschmolzen). Es ist wahrscheinlich, daß dieser Einfluß dieselbe Richtung hat, wie der der Feuchtigkeit, also den Effekt vergrößert.

Schließlich sind die Messungen von Haak und Reeser noch um den Fenstereffekt zu korrigieren, der bei Haak sicher ebenfalls positiv ist.

Dagegen stimmt Ellerbroeks Wasserstoffeffekt mit dem meinigen gut überein, einerseits wohl, weil die Herstellung und sorgfältige Trocknung des Wasserstoffs die gleiche war wie bei mir, andererseits, weil seine Elimination des Fenstereffektes bei Wasserstoff — und nur bei Wasserstoff (vgl. § 13) — zu richtigen Resultaten führt.

Der nicht reduzierte Neoneffekt stimmte nach Richtung und Größe genau mit dem Fenstereffekt überein. Von Neon kann also mit großer Gewißheit behauptet werden, daß bei ihm optisch keine Adsorptionserscheinungen an Quecksilber nachweisbar sind.

Stickstoff zeigte vor der Reduktion einen sehr kleinen, merkwürdigerweise aber immer negativen Effekt, der durch die Reduktion noch stärker negativ werden würde. Da aber die beobachteten Werte innerhalb der Fehlergrenzen liegen, möchte ich den negativen Effekt nicht als real ausgeben. Ich habe deshalb auch den reduzierten Wert mit Null angegeben.

Ein negativer Effekt wäre sehr auffallend, da er bis jetzt noch nirgends beobachtet wurde und die Theorie keinen solchen zuläßt.

Allein bei Acetylen ist es mir nicht gelungen, quantitativ reproduzierbare Werte zu erhalten. Auf jeden Fall ist der Effekt stark positiv und war im Mittel 30 T.-T. Wie schon früher wahrscheinlich gemacht, ist der Acetyleneffekt vorwiegend chemisch, womit die Schwierigkeit der Reproduktion zusammenhängen mag. Es war bei Acetylen äußerst schwer, *die* Versuchsbedingungen konstant zu halten, gegen die der Acetyleneffekt besonders empfindlich war (z. B. Temperatur, Einströmungsgeschwindigkeit, Reinheit).

§ 13. Reversibilität des Δ-Effektes

Die letzte Messung einer Sättigungsreihe wurde vorgenommen, nachdem das Gas bis auf 10^{-5} mm Hg zurückgepumpt war. Es zeigte sich stets eine deutliche Irreversibilität der Schichtbildung. Der Effekt ging immer nur bis auf einen gewissen Rest zurück, der nur durch erneute Destillation des Quecksilbers beseitigt werden konnte. Ein konstanter Teil des Rückgangs muß auf das Verschwinden des Fenstereffektes geschoben werden. Bringt man diese Korrektur an, so findet man einen Rückgang des reduzierten Effektes um 25—30 Proz.

Eine Ausnahme macht Wasserstoff, der nicht abpumpbar ist, d. h. der Effekt geht nur (und sehr genau!) um den Fenstereffekt zurück.

Der Effekt, der bei Neon gemessen wurde und der reiner Fenstereffekt ist (vgl. § 12), ging, wie zu erwarten, vollständig zurück.

Diese Messungen zeigen, daß die Methode, die Ellerbroek angewandt hat, zu falschen Resultaten führen kann. Ellerbroek nimmt die Messung an der gasadsorbierten Schicht erst vor, nachdem er wieder bis auf 1 cm abgepumpt hat, um dieselbe Durchbiegung der Fenster zu haben wie bei der Messung im Vakuum. Meine Resultate ließen vermuten, daß ihm dabei ein erheblicher Teil des Gaseffektes verlorengeht. Ich habe deshalb mehrere Versuchsreihen in Luft angestellt, bei denen ich nach der Sättigung ebenfalls nur bis auf 1 cm zurückpumpte. Es zeigte sich, daß auch hierbei ein bedeutend

größerer Teil des Effektes verschwand, als dem Fenstereffekt entspricht. Nach diesen Ergebnissen sind auf Ellerbroeks Wert für Luft etwa 40 Proz. zuzuschlagen; bei Wasserstoff ist seine Methode einwandfrei.

§ 14. Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß gasadsorbierter Schichten auf die optischen Konstanten von Quecksilber untersucht. Die Untersuchungen wurden systematisch auf eine Reihe verschiedenartiger Gase erstreckt.

Durch die Verwendung einer empfindlichen Halbschattenmethode (Jaminsche Methode) konnte die Genauigkeit gegenüber derjenigen früherer Versuche um eine Größenordnung gesteigert und endgültige numerische Resultate geliefert werden.

An Gasen wurden untersucht: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Luft, Acetylen, Neon und Stickstoff. Gemessen wurde die Änderung von Δ, der Phasenverzögerung, und ψ, dem Azimut der wiederhergestellten Polarisation. Für den ψ-Effekt konnte eine obere Grenze von 3′ angegeben werden, die früher gemessene Effekte zweifelhaft macht. Für die Änderungen von Δ konnten immer reproduzierbare Werte weit außerhalb der Fehlergrenzen gemessen werden. Dieselben lagen für alle Gase, soweit ein Effekt vorhanden war, mit Ausnahme von Acetylen, in derselben Größenordnung. Acetylen zeigte eine Beeinflussung der optischen Konstanten, die eine Größenordnung höher liegt.

Für Neon und Stickstoff konnte das Nichtvorhandensein eines Effektes mit Sicherheit festgestellt werden.

Die genauere Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Adsorption gestattete es, die wichtigste Fehlerquelle, den Einfluß der Fensterspannungen, sehr scharf zu eliminieren, wodurch die Resultate an Zuverlässigkeit gewinnen.

Der Acetyleneffekt ist vorsichtig zu werten. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist der Hauptanteil des Effektes einer chemischen Veränderung der Hg-Oberfläche zuzuschreiben, worauf vor allem der große Anfangseffekt hinweist.

Im übrigen verläuft die Adsorptionsfähigkeit parallel der chemischen Reaktionsfähigkeit mit Quecksilber. Von hier aus ergibt sich die Möglichkeit, Rückschlüsse auf den Mechanismus

der Adsorption zu ziehen. Meine Resultate deuten darauf hin, daß bei diesen Gasen die Adsorption im wesentlichen bedingt wird durch die Absättigung der freien Valenzen der Hg-Oberfläche. Diese Deutung hat um so mehr Gewicht, als die Effekte durchaus keinen Gang mit der Polarisierbarkeit der Gasmoleküle zeigen. Ein konstantes Dipolmoment hat keines der untersuchten Gase.

Die Sättigungszeiten nehmen mit wachsendem Molekulargewicht zu. D. h. die Sättigungsgeschwindigkeit läuft der Molekulargeschwindigkeit parallel.

Die Auswertung der Drudeschen Theorie führt je nach den Annahmen über den Brechungsexponenten der Adsorptionsschicht zu einer Schichtdicke von 5—15 Moleküllagen. Es ist aber unwahrscheinlich, daß in diesem Bereich die Drudesche Theorie noch anwendbar ist. Solange noch keine optische Theorie vorliegt, die die molekulare Struktur der Schicht berücksichtigt, kann von dieser Seite her die Streitfrage, ob poly- oder monomolekular, nicht entschieden werden.

Es sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Wien für sein förderndes Interesse und seine dauernde Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Besonderen Dank schulde ich ihm für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel seines Institutes zur Verfügung stellte.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Hrn. Dr. von Hippel, dem ich auch für wertvolle Hinweise und experimentelle Ratschläge zu Dank verpflichtet bin.

Nach seinem Weggang nach Göttingen übernahm Hr. Prof. Dr. Hanle die Leitung der Arbeit und verfolgte mit reger Anteilnahme und bereitwilligster Hilfeleistung ihre Durchführung, wofür ich ihm größten Dank schulde.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft sei für die Bereitstellung des Pumpenaggregates an dieser Stelle bestens gedankt.

Jena, Phys. Inst. d. Universität, Mai 1931.

(Eingegangen 12. Juni 1931)

D

Z
B
m
m
u
D
G
Z
a
a
a

D
B
D
a
v
B
B
b
w
F

V

F
F
e
F
u
v
v
t

Das Weltbild der neuen Physik

Von **Dr. Max Planck,** 3. u. 4., unveränderte Auflage.
52 Seiten. 1930. 8°. Rm. 2.70

Zeitung des Vereins Deutscher Eisenbahnverwaltungen: Mit der ihm eigenen glänzenden Beherrschung des Stoffes zeigt der Verfasser, wie fruchtbringend seine Quantenhypothese mit dem durch Einsteins Relativitätsprinzip wohl vorbereitenden Boden zur Wellenmechanik von de Broglie und Schrödinger und zur Quantentheorie von Heisenberg, Born und Jordan geführt und das ganze physikalische Weltbild durchgreifend umgestaltet hat. Das von wahrer Begeisterung getragene, formvollendet geschriebene kleine Werk sei jedem Gebildeten zur Einführung warm empfohlen. Sch.

Zeitschrift für technische Physik: Falls man sich, sei es als Fachwissenschaftler, sei es als allgemein naturwissenschaftlich Interessierter, über die jeweilige Entwicklung der neueren allgemeinen Physik an Hand zusammenfassender Vorträge unterrichten will, so sind an allererster Stelle die entsprechenden Schriften von Planck zu nennen. R. Swinne.

Naturwissenschaft und Weltanschauung

Festrede anläßlich des 25 jährigen Bestehens des Vereins für Natur- und Heimatkunde in Köln a. Rh. Von Dr. Bruno Kisch, o. Prof. der Physiologie an der Universität Köln a. Rh.
67 Seiten. 1931. 8°. Rm. 3.90

Die Frage nach den Beziehungen zwischen Naturwissenschaft und Weltanschauung unter Berücksichtigung der Geschichte und unseres gegenwärtigen Wissens wird hier erörtert. Der Begriff Weltanschauung soll hierbei zum Unterschiede vom Begriff des Weltbildes als die grundsätzliche Einstellung des Menschen zu seinen gesamten bewußten Erfahrungen verstanden sein.

Eine solche grundsätzliche Einstellung läßt sich letzten Endes auf eine These, die vom Bekenner der betreffenden Weltanschauung als wahr anerkannt und als Grundlage der betreffenden Weltanschauung mit allen bewußten Erfahrungen in Beziehung gebracht wird, zurückführen. Sie bildet den Standpunkt, von dem aus der Mensch bewußt die Fülle seines Erlebens ordnet.

Wissen und Glauben in der Naturwissenschaft

Mit besonderer Berücksichtigung der Tierpsychologie von Dr. Johannes Reinke, Professor emer. der Universität Kiel.
VI, 112 Seiten. 1929. 8°. Kartoniert Rm. 4.20

Frankfurter Zeitung: Freie und reine Luft weht in dem Buch Reinkes. Er stellt die Problematik von Abstammung und Vererbung, Erzeugung und Tierseele aus überragender Kenntnis so plastisch und leichtverständlich dar, daß dies Buch eine Freude ist und man es mit Freude empfiehlt. Dr. Hans Hartmann.

Hagenbecks illustrierte Tier- und Menschenwelt: Der Name des Autors bürgt für die Güte und den Wert der Neuerscheinung, in der in äußerst anregender Form eine größere Anzahl wichtiger aktueller Fragen der Naturwissenschaft behandelt wird. Das sehr empfehlenswerte Buch dürfte nicht nur dem Fachmann ein willkommener Beitrag sein, sondern es ist geeignet, auch in den weitesten Kreisen das rechte Interesse für die ungemein schwierigen Geistesfragen zu erwecken und dürfte dann tiefe Wurzeln schlagen.
Prof. Dr. E. G. Vogelsang-Montevideo.

Ausführlicher Naturwissenschaftlicher Katalog auf Verlangen kostenlos!

Johann Ambrosius Barth / Verlag / Leipzig

Pfeiffer's

Neueste Röntgen-Ölluftpumpe

D.R.P., mit doppelter Ansaugleistung

5 cbm/Std.

Aus Eisen — ohne Ölrückschlag

Einfache, betriebssichere Konstruktion

Die bisherige, kleinere Type hat sich seit Jahren als äußerst betriebssicher erwiesen. Referenzen über gute Leistung nach 1000 Betriebsstunden.

Nach dem Prüfungsergebnis der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt beträgt das Endvakuum, beobachtet am Saugstutzen der Pumpe Fabrik-Nummer 18910

etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg

Abschrift des Prüfungsprotokolles vom 25. März 1931 steht zur Verfügung

Liste 99a anfordern

Arthur Pfeiffer, Wetzlar i

Gegründet 1890 Gegründet 1890

Verantwortlich für den Anzeigenteil: Bernhard v. Ammon, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b
Printed in Germany Metzger & Wittig Leipzig